

TNO-rapport  
TNO-MEP – R 98/524

TNO Milieu, Energie  
en Procesinnovatie

TNO-MEP  
Business Park E.T.V.  
Laan van Westenenk 501  
Postbus 342  
7300 AH Apeldoorn  
Telefoon: 055 549 34 93  
Fax: 055 541 98 37  
Internet www.mep.tno.nl

## Geavanceerde oplaadbare batterijen

### Eindrapport fase 2

Datum  
januari 1999

Auteur(s)  
Dr.Ir. D. Schmal  
Ir. W.R. ter Veen  
Ing. C.E. Kluiters

Projectnummer  
28826

TNO-DO opdrachtnummer  
A97/KM/108

Trefwoorden  
- oplaadbare batterijen  
- natriumnikkelchloride batterij  
- zebra batterij  
- nikkelmetaalhydride batterij  
- all-electric-ship

Rubricering  
Vastgesteld door: Ing. C.J.C.M. Posthumus  
Vastgesteld d.d.: 13 januari 1999  
Titel: Ongerubriceerd  
Management uittreksel: Ongerubriceerd  
Executive summary: Ongerubriceerd  
Samenvatting: Ongerubriceerd  
Oplage: 15  
Aantal bladzijden: 58  
Aantal bijlagen: 3

Bestemd voor  
Koninklijke Marine  
TNO Defensie-onderzoek

**DISTRIBUTION STATEMENT A**  
Approved for Public Release  
Distribution Unlimited

19990420 057

DTIC QUALITY INSPECTED 4

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

© 1998 TNO

Het kwaliteitssysteem van TNO Milieu, Energie en  
Procesinnovatie voldoet aan ISO 9001.

TNO Milieu, Energie en Procesinnovatie is een nationaal en  
internationaal erkend kennis- en contractresearch instituut  
voor bedrijfsleven en overheid op het gebied van duurzame  
ontwikkeling en milieu- en energiegerichte procesinnovatie.



Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Op opdrachten aan TNO zijn van toepassing de Algemene  
Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, zoals  
gedeponeerd bij de Arrondissementsrechtbank en de  
Kamer van Koophandel te 's-Gravenhage.

AQ F99-07-1339

## Management-uitreksel

Titel : Geavanceerde oplaadbare batterijen, eindrapport fase 2

Auteurs : Dr.ir. D. Schmal, Ir. W.R. ter Veen, Ing. C.E. Kluiters

Datum : januari 1999

Opdrachtnr. : A97/KM/108

IWP-nr. :

Rapport nr. : R 98/524

TDCK nr. : TD 98-0392

Opslagsystemen voor elektrische energie, zoals oplaadbare batterijen, zijn een essentieel onderdeel van systemen voor elektrische energievoorziening in voertuigen, op schepen e.d. Vanuit een toenemende vraag en hogere eisen die hierbij gesteld aan specifieke energie (Wh/kg) en specifiek vermogen (W/kg), wordt hieraan in internationaal verband veel ontwikkeling gedaan. Als voorbeeld van de vraag naar specifieke distributie en opslag van elektrische energie kan worden genoemd de voortstuwing van schepen. Hierbij worden vaak andere eisen gesteld aan de batterij dan in de toepassingen waarvoor de batterij wordt ontwikkeld.

Om op de hoogte te blijven van de ontwikkelingen op het onderhavige gebied en na te kunnen gaan of de desbetreffende batterijen geschikt zijn dan wel gemaakt moeten worden voor de diverse mogelijke toepassingen op schepen van de Koninklijke Marine dienen deze ontwikkelingen nauw te worden gevolgd. Hiertoe is het onderhavige project "Geavanceerde oplaadbare batterijen" in uitvoering genomen. In fase 1 (1994-1996) is een brede oriëntatie uitgevoerd [1]. Tijdens deze fase is de ontwikkeling van een aantal batterijen in de literatuur en door middel van contacten met bedrijven gevolgd en is van o.a. de natriumnikkelchloride (zebra) batterij meer gedetailleerde informatie verkregen [2]. Hieruit is een goed beeld gekomen over de stand van zaken en de verwachtingen ten aanzien van de verdere ontwikkeling van de diverse typen. Verder is vastgesteld dat de inspanning van de laatste 5 à 10 jaar op het gebied van deze ontwikkeling langzamerhand leidt tot het beschikbaar komen van batterijtypen die aanzienlijk verbeterde prestaties leveren. Naar de inzichten tijdens fase 1 en in het begin van fase 2 boden de nikkelmetaalhydride batterij, de natrium nikkelchloride batterij (beide op middellange termijn) en de lithium-ion batterij (op langere termijn) de meeste kansen op realisatie (d.w.z. op commerciële productie), vanwege de prestaties en ook omdat grote bedrijven zich met de ontwikkeling bezighouden.

In het kader van het programma "Geavanceerde oplaadbare batterijen, fase 2" is aandacht besteed aan twee typen geavanceerde batterijen die, naar de verwachtingen aan het begin van fase 2 (begin 1997), op middellange termijn commercieel verkrijgbaar zouden kunnen zijn. Het betreft de nikkelmetaalhydride batterij en de natriumnikkelchloride batterij. Van beide typen is de stand van ontwikkeling in kaart gebracht (voor de natriumnikkelchloride batterij was dit reeds in fase 1, in 1995 gedaan) en zijn testen uitgevoerd met een representatieve module, in beide gevallen ontwikkeld ten behoeve van elektrische aandrijving van voertuigen.

In het algemeen is de conclusie uit het onderzoek dat beide typen batterijen qua prestaties en overige eigenschappen voldoen aan de door publicaties en fabrikan-teninformatie gestelde verwachtingen en daarmee potentieel interessant zijn voor diverse mogelijke KM toepassingen.

Met name bij nikkelmetaalhydride batterijen zijn er voldoende grote bedrijven bezig om te waarborgen dat de ontwikkeling tot een commercieel product leidt. Daarom wordt aanbevolen om dit type nader te bestuderen voor goed gedefinieerde toepassingen binnen de KM en eventueel KL. Dit kan het beste gebeuren in het kader van het EUCLID JP-4 programma "Energy storage". Parallel hieraan kan in het kader van het programma "Geavanceerde batterijen, fase 3" meer op toepas-singen gericht testwerk worden uitgevoerd met dit type batterij.

Bij de natriumnikkelchloride batterij houdt zich slechts 1 bedrijf (AABH) met de ontwikkeling bezig. Het risico hiervan is dat, wanneer dit bedrijf stopt met de ont-wikkeling, er geen enkel vervolg is. Reeds eerder is dit risico gebleken reeel te zijn bij de natriumzwavelbatterij. Eind 1998 is gebleken dat dit eveneens voor de natri-umnikkelchloride batterij geldt (AABH heeft besloten om te stoppen, terwijl voor-zover bekend er geen bedrijf is dat de technologie overneemt). Dit betekent dat het niet zinvol is om verder testwerk met dit type batterij te gaan doen, tenzij de tech-nologie door een ander bedrijf wordt voortgezet. Indien dit laatste het geval is wordt aanbevolen om, gezien de goede prestaties van de batterij, na te gaan of verder testen zinvol is.

## Executive summary

Title : Advanced rechargeable batteries, final report phase 2

Authors : D. Schmal, W.R. ter Veen, C.E. Kluitters

Date : January 1999

Contract nr. : A 97/KM/108

IWP nr. :

Report nr. : R 98/524

TDCK nr. : TD 98-0329

Systems for storage of electrical energy, like rechargeable batteries are an essential part of systems for electrical energy supply in vehicles, on ships etc. A increasing amount of development in this field is done internationally due to the higher required specifications on specific energy (Wh/kg), specific power (W/kg) and life time (cycle life). As an example with respect to the generation, distribution and storage of electrical energy the all-electric-ship concept can be mentioned. In such an application often requirements and specifications have to be met which are totally different from those for which a storage system has been designed originally.

To keep in touch with the development in the field of rechargeable batteries and to evaluate the suitability of batteries under development for application on ships of the Royal Netherlands Navy, these developments have to be closely followed. For this reason the underlying project "Advanced rechargeable batteries has been started. In phase 1 (1994-1996) a general orientation has been carried out [1]. During this phase 1 the development of a number of batteries has been evaluated in general by literature research and contacts with manufacturers. This lead for example to an overview of the state of art of the sodium nickelchloride (zebra) battery [2]. Phase 1 resulted in an overview of the state of art and expectations regarding further developments. Further it was concluded that, especially due to the development for electric vehicles, battery types with improved performance became available in larger size modules for testing purposes.

It was concluded at the end of phase 1 and beginning of phase 2, especially the nickel metalhydride and sodium nickelchloride batteries were of much interest for mid term naval applications because of their properties and expected commercial availability. For the long term the lithium-ion and lithium polymer battery might be a very good option for the same reasons

Therefore, in the framework of the programme "Advanced rechargeable batteries, phase 2" the mid-term candidate batteries were investigated in more detail. As mentioned, these are the nickel metalhydride and the sodium nickelchloride battery. For both types of batteries the state-of-art has been evaluated in more detail. Based on that, tests have been carried out with representative modules from both types.

In general the conclusion can be drawn that both types of batteries fulfil the expectations with respect to specifications from publications and supplier information and therefore are very interesting for the various naval applications foreseen. Especially with respect to the nickel metalhydride battery there are many large companies involved in the development to a commercial product. Therefore it is advised to study this type in more detail for well defined naval ship applications (e.g. in the EUCLID-JP4 programme "Energy Storage". Parallel to this study, in phase 3 of the "Advanced Rechargeable Batteries" project more elaborate tests can be carried out. With respect to the sodium nickelchloride battery, only one company (AABG) is involved in the development for electric vehicle applications. Very recently (November 1998) this firm announced plans to stop their activities (this must still be confirmed officially). Therefore, further detailed testing is not useful for the moment. Only when another company takes over this activity, it is advised to evaluate the usefulness of further testing.

The nickel metalhydride battery so far has only been generally tested with good results. The sodium nickelchloride battery has been tested specifically with respect to application in submarines. From the simulated sailing profilee, it was concluded that this battery makes a doubling of the silent watch period (from 24 to 48 hours) possible, compared to the lead acid battery currently applied and assuming the same volume. Also compared to the previously tested sodium sulphur battery, there was an improvement of 4 hours. Because of this result and the good performance with respect to other aspects as well as the long predicted life time (found in other applications), the sodium nickelchloride battery could be a good alternative for the lead acid battery in submarines. Of course the recent announcement to stop development will make this impossible if no other company takes over the activities.

In the current phase 2 no attention has been paid to lithium batteries. Because this battery type is still high ranking in expectations on performance and cost in the future, more attention should be paid to this battery type in phase 3 of the project, via studies (this can be partly done in the framework of the EUCLID JP4 project) and testing dedicated to defined ship applications.

## Samenvatting

In het kader van het programma "Geavanceerde oplaadbare batterijen", gericht op de geschiktheid, toepassingsmogelijkheden en problemen van geavanceerde oplaadbare batterijen op schepen van de Koninklijke Marine, zijn studies en testwerk uitgevoerd aan twee typen batterijen die veelbelovende eigenschappen hebben en waarvan verwacht werd dat zij op middellange termijn commercieel beschikbaar zouden zijn. Het betreft de nikkelmetaalhydride batterij, die door een groot aantal bedrijven wordt ontwikkeld en waarvan een module van DAUG is onderzocht, en de natriumnikkelchloride batterij die met name door AABG (onderdeel van AEG) wordt ontwikkeld.

Met de nikkelmetaalhydride batterij is een aantal algemene testen uitgevoerd om de prestaties en het gedrag onder diverse condities vast te stellen. Met de natriumnikkelchloride batterij is een aantal testen uitgevoerd specifiek gericht op de onderzeeboottoepassing (als vervanger van de huidige loodzwavelzuurbatterijen).

Beide typen batterijen bleken goede prestaties te leveren, overeenkomstig de verwachtingen uit brochures, contacten met de leveranciers e.d. Ook blijken de batterijen bestand te zijn tegen bijzondere condities, zoals overladen en kortsluiten.

Aan het eind van de testen bleek dat AABG besloten heeft om de ontwikkeling te stoppen, zodat het momenteel geen zin heeft om verdere proeven met de natriumnikkelchloride batterij te doen (er zijn geen andere leveranciers). Voor de nikkelmetaalhydride batterij wordt aanbevolen om, gezien de goede prestaties van de batterij, verdere proeven te doen die zich richten op concrete toepassing(en) op schepen.

## Inhoud

|   |    |
|---|----|
| Management-uitreksel.....   | 2  |
| Executive summary .....   | 4  |
| Samenvatting.....   | 6  |
| 1. Inleiding .....  | 8  |
| 2. De nikkeltaalhydride batterij.....   | 10 |
| 2.1 Algemene werking.....   | 10 |
| 2.2 Stand van ontwikkeling .....  | 12 |
| 2.3 Testen en resultaten .....  | 12 |
| 2.4 Conclusies nikkeltaalhydride batterij .....   | 13 |
| 3. De natriumnikkelchloride (zebra) batterij .....  | 15 |
| 3.1 Algemene werking.....   | 15 |
| 3.2 Stand van ontwikkeling .....  | 17 |
| 3.3 Testen en resultaten .....  | 18 |
| 3.4 Conclusies natriumnikkelchloride batterij.....  | 22 |
| 4. Conclusies en aanbevelingen .....  | 23 |
| 5. Referenties .....  | 25 |
| 6. Verantwoording .....   | 26 |
| Bijlage A DAUG-informatie over de geteste NiMH batterij.....  | 27 |
| Bijlage B Meetgegevens NaNiCl <sub>2</sub> batterij van AABG .....  | 36 |
| Bijlage C Publicatie 21 <sup>th</sup> International Power Sources<br>Symposium, 10-12 mei 1999, Brighton (GB) ..... | 48 |
| Report Documentation Page   |    |
| Distributielijst  |    |

## 1. Inleiding

Opslagsystemen voor elektrische energie, zoals oplaadbare batterijen, zijn een essentieel onderdeel van systemen voor elektrische energievoorziening in voertuigen, op schepen e.d. Vanuit een toenemende vraag en hogere eisen die hierbij gesteld aan specifieke energie (Wh/kg) en specifiek vermogen (W/kg), wordt hieraan in internationaal verband veel ontwikkeling gedaan. Als voorbeeld van de vraag naar specifieke distributie en opslag van elektrische energie kan worden genoemd de voortstuwing van schepen. Hierbij worden vaak andere eisen gesteld aan de batterij dan in de toepassingen waarvoor de batterij wordt ontwikkeld.

Om op de hoogte te blijven van de ontwikkelingen op het onderhavige gebied en na te kunnen gaan of de desbetreffende batterijen geschikt zijn dan wel gemaakt moeten worden voor de diverse mogelijke toepassingen op schepen van de Koninklijke Marine dienen deze ontwikkelingen nauw te worden gevolgd. Hiertoe is het onderhavige project "Geavanceerde oplaadbare batterijen" in uitvoering genomen. In fase 1 (1994-1996) is een brede oriëntatie uitgevoerd [1]. Tijdens deze fase is de ontwikkeling van een aantal batterijen in de literatuur en door middel van contacten met bedrijven gevolgd en is van o.a. de natriumnikkelchloride (zebra) batterij meer gedetailleerde informatie verkregen [2]. Hieruit is een goed beeld gekomen over de stand van zaken en de verwachtingen ten aanzien van de verdere ontwikkeling van de diverse typen. Verder is vastgesteld dat de inspanning van de laatste 5 à 10 jaar op het gebied van deze ontwikkeling langzamerhand leidt tot het beschikbaar komen van batterijtypen die aanzienlijk verbeterde prestaties leveren. Naar de inzichten tijdens fase 1 en in het begin van fase 2 boden de nikkelmetaalhydride batterij, de natrium nikkelchloride batterij (beide op middellange termijn) en de lithium-ion batterij (op langere termijn) de meeste kansen op realisatie (d.w.z. op commerciële productie), vanwege de prestaties en ook omdat grote bedrijven zich met de ontwikkeling bezighouden.

Het doel van fase 2 was om ervaring op te doen met de potentieel interessante batterijtypen, niet alleen op papier, maar vooral door het uitvoeren van testen gericht op de diverse toepassingsmogelijkheden op schepen. In het verleden is gebleken dat het uitvoeren van testen essentieel is om goed de voordelen en vooral de eventuele problemen voor een bepaalde toepassing in kaart te brengen. In fase 2 (1997-1998) zijn testen uitgevoerd met een nikkelmetaalhydride batterij en met een natriumnikkelchloride batterij. De testen met de nikkelmetaalhydride batterij zijn gericht geweest op algemene eigenschappen en prestaties van dit type batterij; de testen met de natriumnikkelchloride batterij hebben zich toegespitst op de onderzeeboottoepassing (als vervanger van de huidige loodzwavelzuurbatterij). Testen met een lithiumbatterij zijn (nog) niet uitgevoerd, enerzijds vanwege de slechte beschikbaarheid en anderzijds omdat met het beschikbare budget dit niet mogelijk was.



In het onderhavige rapport worden de activiteiten en resultaten van de testen met de nikkelmetaalhydride batterij en natriumnikkelchloride batterij beschreven in resp. hoofdstuk 2 en 3. In hoofdstuk 4 worden de conclusies en aanbevelingen gegeven, o.a. ten behoeve van het in fase 3 (1999-2002) uit te voeren programma dat steeds meer richting toepassing verschuift.

## 2. De nikkelmetaalhydride batterij

### 2.1 Algemene werking

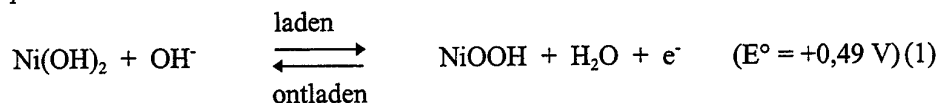
Een groot verschil tussen de NiMH-batterij en de NiCd-batterij, waaruit de NiMH-batterij deels is voortgekomen, is dat bij de NiMH-batterij de energieopslag in de negatieve elektrode plaats vindt in de vorm van geabsorbeerde waterstof, terwijl bij de NiCd-batterij in de negatieve elektrode elektronen als energiedrager worden opgeslagen (door reductie van  $\text{Cd}^{2+}$  naar Cd). Het mechanisme van de NiMH-batterij onderscheid zich hierbij van andere batterijen waarbij aan de negatieve elektrode het oplossen en neerslaan van actieve materialen plaats vindt (zoals bijvoorbeeld bij de NiCd-batterij). Hierdoor vindt bij de NiMH-batterij geen morfologieverandering van het elektrodeoppervlak plaats waardoor de kans op het optreden van kortsluiting en het geheugeneffect geminimaliseerd wordt. Dit maakt tevens een grotere dichtheid van de elektrode mogelijk met een bijbehorende hogere opslagcapaciteit voor energie.

Bij de NiMH-batterij bestaat de positieve elektrode (kathode) net als bij o.a. de NiCd-batterij, uit nikkel(oxy)hydroxide en heeft deze ook dezelfde functie en eigenschappen. De negatieve elektrode (anode) van de NiMH-batterij bestaat uit een materiaal dat (reversibel) atomair waterstof kan absorberen. Dit elektrodemateriaal neemt geen deel aan de optredende reacties, maar speelt wel een katalyserende rol hierbij. Beide elektrodes zijn van elkaar gescheiden door een separator en waterige elektrolyt (meestal KOH, soms met een toevoeging van LiOH).

De NiMH-batterij heeft een ontladspanning van 1,25 V. Dit ligt in de buurt van die van de NiCd-batterij (1,3 V). Verder zijn de prestaties bij laden en ontladen dusdanig gelijk dat de beide batterijen onder alle normale omstandigheden door elkaar vervangen kunnen worden. Het grote verschil is dat de ontladcapaciteit van de NiMH-batterij veel groter (30 - 50 %) is dan die van de NiCd-batterij. Mede daarom wordt de NiMH-batterij gezien als opvolger van de NiCd-batterij. Daarnaast heeft de NiMH-batterij een hoog coulomb-rendement bij cycleren: tot 98% bij laden en 85% bij ontladen terwijl ook qua milieu-aspecten de NiMH-batterij veel beter is (geen Cd aanwezig).

Gedurende het laden wordt het nikkeldihydroxide ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) van de positieve elektrode geoxideerd tot nikkeloxyhydroxide ( $\text{NiOOH}$ ) terwijl aan negatieve elektrode water ontleedt waarbij de legering van de negatieve elektrode atomaire waterstof absorbeert en een hydride (MH) vormt. Bij het ontladen vindt het proces in tegengestelde richting plaats:

*positieve elektrode:*



*negatieve elektrode:*



*tezamen:*



*overall:*



Wanneer de diffusie van waterstof binnen het metaal tijdens het laden snelheidsbepalend wordt (bij te hoge ontladstromen), zal waterstofgas geproduceerd worden volgens de Tafelreactie:



Door bewust de MH-kathode groter te kiezen dan de Ni-anode is het mogelijk een gasdichte cel te construeren waarbij drukopbouw bij overladen of overontladen wordt tegengegaan door reacties aan de negatieve elektrode. De positieve NiOOH-elektrode bepaalt dan dus de capaciteit van de batterij. Door overladen ontstaat aan de negatieve elektrode zuurstofgas door elektrolyse van water; het zuurstof diffundeert naar de positieve elektrode en recombineert met hydride tot water:

*positieve elektrode:*



*negatieve elektrode:*



Bij te diep ontladen ontstaat aan de positieve elektrode waterstofgas wat diffundeert naar de negatieve elektrode en daar wordt geabsorbeerd:

*positieve elektrode:*



*negatieve elektrode:*



## 2.2 Stand van ontwikkeling

Eind 1997 is de stand van ontwikkeling van dit type batterij in kaart gebracht in het kader van het onderhavige project [3]. Hieruit is samenvattend het onderstaande naar voren gekomen.

De huidige ontwikkelingen van de NiMH batterij zijn vooral gestimuleerd door het USABC dat een aantal eisen heeft opgesteld als leidraad waaraan bij de ontwikkeling van geavanceerde batterijen moet worden voldaan. Deze eisen worden sinds het opstellen in 1991 mondiaal als streefwaarden aangenomen. De huidige generatie NiMH batterijen voldoen, voor wat betreft specificaties (specifieke energie ca. 80 Wh/kg, specifiek vermogen ca. 150 W/kg, cyclische levensduur > 600 cycli) reeds aan de middellange termijn eisen van USABC. Daarom geldt de NiMH batterij voor de middellange termijn als veelbelovend. De kostprijs is echter nu nog aan de hoge kant (\$ 3000-5000/kWh), zeker ten opzichte van de USABC streefwaarde (\$ 150/kWh). Dit wordt vooral verklaard door het feit dat de productie nu nog laag is.

Ten einde de werkelijke beschikbaarheid na te gaan van batterijen van afmetingen zoals die toegepast zullen worden in elektrische voertuigen en ook op schepen, is contact opgenomen met een aantal fabrikanten die zich bezighouden met de ontwikkeling en productie van dit type batterij: DAUG (D), Matsushita/Panasonic (J), GM Ovonic (BS), Saft (F), Varta (D) en Yuasa/Exide (J). Van deze bedrijven konden alleen DAUG, GM Ovonic en Varta eind 1997 batterijen leveren (met hoge kostprijs en lange levertijd). Op basis van de beschikbare informatie in combinatie met prijs en levertijd is uiteindelijk gekozen voor het batterijtype X40 van DAUG (Deutsche Automobil Gesellschaft). De desbetreffende activiteiten zijn overigens in de loop van 1998 via Hoppecke (D) overgegaan naar Silberkraft, eveneens in Duitsland.

## 2.3 Testen en resultaten

De NiMH batterij type X40 van DAUG-Deutsche Automobil Gesellschaft MBH is getest op specificaties [4]. De geteste batterij is opgebouwd uit 5 cellen, die in serie zijn geschakeld. De batterijspanning bedraagt nominaal 6 V en de capaciteit ( $C_5$ ) 40 Ah. De batterij is allereerst geladen volgens het laadprotocol van DAUG met een laadstroom van  $0,2 C_5$  ( $C_5 = 8 \text{ A}$  voor deze X40 (40 Ah) batterij) totdat de

batterijtemperatuur met 5°C (gerekend vanaf de laagste temperatuur) is gestegen. Dit is niet te programmeren in de Digatron BTS-600 software, wel een temperatuurstijging gerekend vanaf de begintemperatuur. Er bleek na de eerste keer laden dat de temperatuur tijdens het laden gedaald was, waardoor uiteindelijk de batterij met een laadfactor van circa 2,5 (meer dan 100 Ah) geladen was. Na ontlading kon er tot het eindcriterium circa 53 Ah aan de batterij onttrokken worden, wat aanzienlijk meer is dan de nominale 40 Ah. Volgens DAUG zou het overladen geen consequenties hoeven te hebben, daar de batterij nog nieuw is. Afgesproken is om vervolgens een laadfactor van 1,03 als eindcriterium voor het laden te hanteren. Hierna zijn diverse cycli uitgevoerd om de specificaties te toetsen; de resultaten hiervan staan in de onderstaande tabel 1 gegeven.

Tabel 1. Resultaten van diverse capaciteitstesten.

| Ontlaadstroom,<br>A / C <sub>waarde</sub> | Eindspanning,<br>V | Capaciteit DAUG,<br>Ah | Capaciteit TNO,<br>Ah |
|---|--------------------|------------------------|-----------------------|
| 8 A / C <sub>5</sub>                      | 5 V                | 40,6 Ah                | 40,8 Ah               |
| 20 A / C <sub>2</sub>                     | 4,5 V              | 38,9 Ah                | 40,3 Ah               |
| 40 A / 1C                                 | 4,5 V              | 37,9 Ah                | 38,5 Ah               |
| 80 A / 2C                                 | 4 V                | 36,7 Ah                | 36,3 Ah               |
| 200 A / 5C                                | 4 V                | 35,0 Ah                | 28,2 Ah               |

Uit de resultaten blijkt dat de batterij voldoet aan de specificaties en dus geen schade heeft ondervonden van het overmatige laden. Opvallend is dat de capaciteit bij een ontladestroom van 200 A beduidend lager is.

De test met een ontladestroom van 200 A is later herhaald. Wederom was de capaciteit van 24,21 Ah lager dan die van DAUG (35 Ah). Het bleek niet mogelijk te zijn om de batterij met nog hogere stromen te ontladen. De batterij bereikt zeer snel de eindwaarde van de batterijspanning. Nadat een stroomsterkte van 320 A niet mogelijk was, is er verder ontladen met 280 A, hetgeen ook leidde tot afschakeling van de Digatron op basis van de te lage batterijspanning. Een stroomsterkte van 240 A was ook niet mogelijk, wel 200 A. Volgens Hoppecke is dit juist zeer goed, want de test die in hun specificaties staat, is met één cel uitgevoerd onder ideale omstandigheden. Een batterij met vijf cellen heeft ook nog eens de Ohmse verliezen van de celverbindingen en zelfde batterijspanning bij hoge stromen snel onder de eindspanning komen. Dit is dan ook de reden waarom hogere stroomsterkten niet mogelijk zijn.

## 2.4 Conclusies nikkelmetaalhydride batterij

De nikkelmetaalhydride (NiMH) batterij biedt op de middellange termijn veelbelovende perspectieven, niet alleen ten aanzien van de beschikbaarheid, maar ook ten aanzien van de prestaties.

De NiMH-batterij heeft een ontladspanning van 1,25 V wat in de buurt ligt van die van de NiCd-batterij (1,3 V). Verder zijn de prestaties bij laden en ontladen

dusdanig gelijk dat de beide batterijen onder alle normale omstandigheden door elkaar vervangen kunnen worden. Een groot verschil hierbij is dat de ontlaadcapaciteit van de NiMH-batterij veel groter (30-50 %) is dan die van de NiCd-batterij, waardoor de NiMH-batterij gezien wordt als opvolger van de NiCd-batterij. De NiMH batterij type X40 van DAUG-Hoppecke is getest op specificaties. Uit de resultaten blijkt dat de batterij voldoet aan de specificaties en geen schade heeft ondervonden van het eenmalig overmatig laden, met andere woorden de recombinate-reacties verlopen goed. Opvallend is dat de twee bepaalde capaciteiten (24,2 Ah en 28,2 Ah) bij een ontlaadtest met 200 A (duplo) beduidend lager zijn dan die van DAUG (35 Ah). Het bleek niet mogelijk te zijn om de batterij met nog hogere stromen te ontladen, hetgeen volgens DAUG wel mogelijk is.

In het algemeen kan gesteld worden dat de nikkelmetaalhydride batterij, mede gezien de vele (grote) bedrijven die zich met de ontwikkeling bezighouden, reële kansen biedt op een technisch en economisch aantrekkelijk product. Wanneer zich toepassingen op schepen voordoen waarbij de nikkelmetaalhydride batterij aan de eisen voldoet wordt aanbevolen om testen gericht op deze toepassing uit te voeren. Hierbij dient op dat moment opnieuw de beschikbaarheid te worden nagegaan.

### 3. De natriumnikkelchloride (zebra) batterij

#### 3.1 Algemene werking

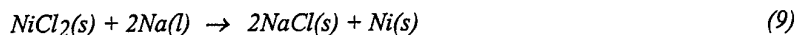
In 1995 is een rapport gemaakt over de zebra batterij [4]. De onderstaande informatie is voor een belangrijk deel hieruit afkomstig.

De kleinste karakteristieke eenheid van een accu wordt gevormd door de cel. Essentiële onderdelen van een cel zijn de negatieve elektrode, de positieve elektrode en de elektrolyt.

De zebracel heeft gesmolten natrium als actief materiaal voor de negatieve elektrode en nikkelchloride als actief materiaal voor de positieve elektrode.

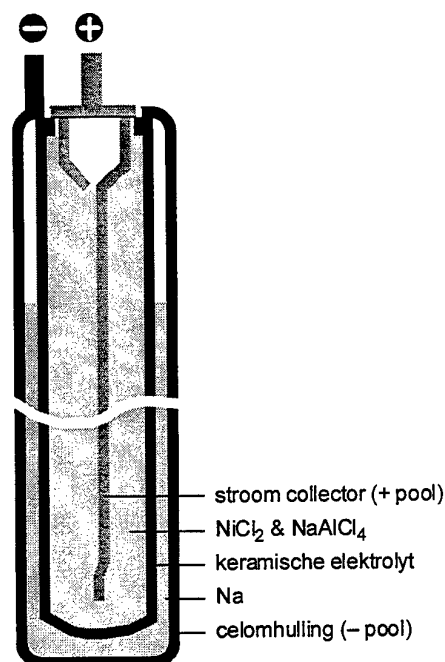
De positieve elektrode is gescheiden van de negatieve elektrode door een dun keramisch membraan van beta alumina. Dit is een goede geleider van natrium ionen. Omdat zowel het beta alumina als het nikkelchloride vaste stoffen zijn is een tweede vloeibare elektrolyt nodig opdat de natrium-ionen het nikkelchloride kunnen bereiken. Hiervoor wordt een gesmolten zout gebruikt met chemische samenstelling  $\text{NaAlCl}_4$ .

De ontlaadreactie is de volgende:



De vaste elektrolyt is cilindervormig. Binnen de cylinder bevindt zich het actieve materiaal van de positieve elektrode, buiten de cylinder bevindt zich het natrium van de negatieve elektrode. De stroomcollector van de positieve elektrode is een nikkelstaaf, de stroomcollector van de negatieve elektrode wordt gevormd door de celomhulling van roestvast staal (RVS). De celomhulling is rechthoekig van vorm. Andere essentiële onderdelen zijn de extra metalen omhulling rond de keramische elektrolyt en de afdichting van de cel aan de bovenzijde. De metalen omhulling van de elektrolyt is voorzien om een capillaire werking tot stand te brengen rond de elektrolyt om op die manier een zo groot mogelijk contactoppervlak van natrium en elektrolyt tot stand te brengen. Figuur 1 presenteert een schematische weergave van de zebracel.

De laadreactie verloopt omgekeerd aan de ontlaadreactie (9).



*Figuur 1      Opbouw van de zebracel.*

De bedrijfstemperatuur van de zebracel ligt tussen de 270°C en 350°C. Deze temperatuur verzekert voldoende geleidingsvermogen van de vaste elektrolyt. Om de vloeibare elektrolyt als smelt te handhaven is een temperatuur van 157°C voldoende, natrium smelt bij 98°C. De zebracel kan dan ook (met een beperkt vermogen) functioneren bij een minimumtemperatuur van ongeveer 200°C.

De open celspanning is 2,58 V bij 300°C en is constant over de gehele ladingstoestand. Bij laden en ontladen verandert de celspanning als functie van de ladingstoestand doordat de weerstand van de cel verandert. De weerstand is minimaal bij aanvang van de ontlading en bij de start van het laden. De oorzaak hiervan is dat zowel de laad- als ontladreactie starten aan het grensvlak met het beta alumina, maar zich gedurende het laden en ontladen verder in de richting van de centrale stroom collector verplaatsen. De weerstand neemt dan ongeveer een factor twee toe. De minimale celweerstand bedraagt 12-14 mΩ voor de huidige standaardcel, code SL 09 B.

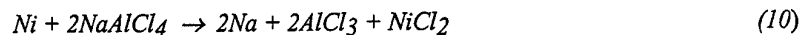
De capaciteit van de huidige standaardcel bedraagt 30 Ah. De cel is 247 mm lang en 47 mm breed en diep. De theoretische specifieke energie bedraagt 790 Wh/kg.

De fabricage van de cellen vindt plaats door assemblage van vaste stoffen. Zowel de elektrolyten als de actieve materialen worden in de vaste fase en bij lage temperatuur geassembleerd. De actieve materialen worden in ontladen toestand aan de cel toegevoegd: NaCl (keukenzout) en Ni (nikkel). Slechts 30% van het nikkel



wordt tijdens het laden omgezet tot nikkelchloride, het overige deel is aanwezig als elektronengeleider voor de positieve elektrode.

Overladen van de cel moet worden voorkomen, maar resulteert niet in een gevaarlijke situatie. Als de celspanning hoger wordt dan 3,05 V treedt de volgende overlaadreactie op waarin de vloeibare elektrolyt participeert:



Als de cel wordt ontladen tot minder dan 1,58 V treedt de volgende reactie op:



Over (ont)laden moet zoveel mogelijk worden voorkomen omdat deze reacties slechts voor een gering deel reversibel zijn. Indien er sprake is van een elektrolytbreuk overheerst de laatste reactie. Het zich vormende aluminium leidt dan spoedig tot kortsluiting van de cel. De gevormde reactieproducten zijn niet corrosief en hebben een zeer lage dampspanning hetgeen bijdraagt aan een verhoging van de veiligheid van de zebra-batterij.

Wanneer de cel wordt bedreven binnen de toegestane spanningsgrenzen zijn er geen nevenreacties en is het Coulomb rendement bij laden en ontladen 100%. Het laden vindt plaats met een constante stroom totdat een celspanning van 2,68 V wordt bereikt. Vanaf dat moment wordt geladen met een constante celspanning van 2,68 V totdat de laadstroom is afgenomen tot minder dan 0,5 A.

### 3.2 Stand van ontwikkeling

In 1995 is ook de stand van ontwikkeling van de zebra batterij in kaart gebracht [2]. De belangrijkste informatie hieruit, aangevuld met ontwikkelingen nadien staan hieronder.

De firma AEG Anglo Batteries Holding (AABG) streeft sinds 1988, als enige in Europa en één van de weinige wereldwijd, de commerciële introductie van de zebra batterij na. AABG is een samenwerkingsverband tussen AEG (D), Anglo American Corporation (Zuid Afrika) en Beta Research and Development (GB). De zebra batterij heeft een werktemperatuur van circa 300 °C en kan meer dan 100 thermische stol-smeltcycli doorstaan zonder negatieve gevolgen voor de batterijprestaties. Duurproeven met batterijen in diverse elektrische voertuigen hebben een cyclische levensduur van circa 900 en een kalender levensduur van meer dan 3 jaar en naar verwachting minimaal 5 jaar.

De zebra batterij heeft een energiedichtheid van 130 Wh/l en een specifieke energie van 80 Wh/kg. Deze getalswaarden zijn vergelijkbaar met die van de natrium-

zwavelbatterij. Het in de afgelopen jaren verrichte onderzoek richtte zich vooral op verlaging van de celweerstand, met als doel om tot een verhoging van het specifiek vermogen te komen van circa 120 W/kg naar 180 W/kg. Voor een uitgebreidere omschrijving wordt verwezen naar [2].

Ontwikkelingen na 1995 hebben vooral betrekking gehad op verbeteringen op celniveau en testen in voertuigen. Na de eerste generatie die in 1995 beschikbaar was is inmiddels een tweede generatie gekomen (enigszins andere cellen en ander batterijmanagementsysteem) en een derde generatie. Deze derde generatie was op het moment dat de testen begonnen nog niet beschikbaar (wel voor Daimler Benz). Van de tweede generatie is een exemplaar van het type Z5 verkregen van AABG. Dit type is reeds eerder beschreven in [4], zij het dat er in de geteste module meer geavanceerde cellen in zitten.

Met betrekking tot de verdere ontwikkeling van de zebra batterij is eind 1998 duidelijk geworden dat AABG gaat stoppen hiermee. Tot medio december 1998 is dit overigens nog niet officieel bevestigd. De reden is dat Daimler Benz besloten heeft te stoppen met het oorspronkelijke plan om 300 A-klasse Mercedesen te voorzien van de zebra batterij ten behoeve van demonstratie/praktijkproeven in Californië. Officieel geeft MB als reden op dat het werk aan batterijvoertuigen in de nieuwe combinatie Daimler Benz-Chrysler wordt uitgevoerd door Chrysler. Meer reële redenen zijn waarschijnlijk dat zij, gezien de positieve resultaten, de inspanningen volledig richten op brandstofcelaandrijving en mogelijk ook dat de wetgeving in Californië zodanig versoepelt wordt dat hier ook met zeer schone benzine motoren aan kan worden voldaan (zij het dat hiervan veel meer verkocht moeten worden dan van ZEV's, nl. circa 30 % i.p.v. 4 % voor ZEV in 2003).

### 3.3 Testen en resultaten

#### *Eigenschappen van de Z5 zebra batterij*

De bij TNO geteste batterij is een Z5/171 batterij met ML1C cellen ("klavertje 4" vormig elektrolyt). Deze batterij is van de tweede generatie en bezit geen celdelecten en heeft ongeveer 150 cycli gemaakt. De specificaties van deze batterij staan gegeven in tabel 2.

Tabel 2. Specificaties ZEBRA batterij Z5/171.

| Omschrijving                            |                                   |
|---|-----------------------------------|
| Type batterij                           | Z5/171                            |
| Soort batterij                          | NaNiCl <sub>2</sub>               |
| Afmetingen (incl. controller) L x B x H | 810 mm x 541 mm x 315 mm          |
| Afmetingen (excl. controller) L x B x H | 730 mm x 541 mm x 315 mm          |
| Gewicht                                 | 200 kg                            |
| Capaciteit                              | 64 Ah                             |
| Energie                                 | 17 kWh                            |
| Specifieke energie                      | 90 Wh/kg                          |
| Energie-inhoud                          | 132 Wh/dm <sup>3</sup>            |
| Celtype                                 | ML1C (monolith)                   |
| Celconfiguratie                         | 2 x 110 cellen (serie x parallel) |
| Openklemspanning (OCV)                  | 110 x 2,58V = 283,5 V             |
| Maximale spanning (tijdens recuperatie) | 110 x 2,85 v = 313,5 V            |
| Minimale spanning (2/3 OCV)             | 189,2 V                           |
| Maximale ontlaadstroom (<60 s)          | 2 x 80 A = 160 A                  |
| Maximale ontlaadstroom continu          | 80 A                              |
| Laadspanning                            | 110 x 2,67 V = 293,7 V            |
| Maximale laadstroom                     | geen praktische limiet            |
| Bedrijfstemperatuur                     | 270 - 350 °C                      |
| Koeling                                 | Lucht                             |
| Celweerstand (0 % DOD/80 % DOD)         | 17 mOhm                           |
| Batterijweerstand (0 % DOD/80 % DOD)    | 9 mOhm                            |

*Testresultaten*

De batterij is getest met een C<sub>2</sub> (32 A) en een 1C (64 A) ontlading, waarbij respectievelijk de onttrokken capaciteit 62,7 en 63 Ah was (bijlage B1 en B2). De nominale capaciteit bedraagt 64 Ah. Er is geladen met een constante spanning van 293,7 V totdat de BMS (Batterij Management Systeem) een "laadeinde" meldt aan de Digatron. Er is niet nageladen.

Er is ook een peak power experiment uitgevoerd, waarbij bij een ladingstoestand van 100, 80, 60, 40, 20 en 0% gedurende 30 seconden de batterij werd ontladen met 160 A (maximale ontlaadstroom). Indien de batterijspanning tijdens zo'n puls de minimale waarde van 189,2 V bereikt, wordt er over gegaan op ontlading met constante spanning. Zo wordt de waarde van het geleverde vermogen verkregen. In tabel 3 staan de resultaten van deze test.

Tabel 3. Resultaten van de peak power test (160 A gedurende 30 s).

| DOD, % | Vermogen, kW (3-11-1995) | Vermogen, kW (4-6-1998) |
|--------|--------------------------|-------------------------|
| 0      | 30,3                     | 16,8                    |
| 20     | 28,1                     | 22,5                    |
| 40     | 25,1                     | 24,7                    |
| 60     | 22,6                     | 24,7                    |
| 80     | 21,1                     | 22,9                    |
| 100    | 19,4                     | 21,5                    |

Uit de resultaten van deze test blijkt dat de batterij (zie bijlage B3 en B4 en tabel 3) een vermogen levert van 16,8 kW bij 0 % DOD (100% SOC) en 21.5 kW bij bijna 100 % DOD (0% SOC).

Toen de batterij nieuw was (november 1995) is dezelfde test door AABG uitgevoerd (zie bijlage B5 en ook tabel 3). Toen kon de batterij een vermogen circa 30 kW bij 0 % DOD (100% SOC) en circa 19 kW bij bijna 100 % DOD leveren. Dus na een levensduur van circa 2,5 jaar in tijd en 150 cycli is het leverbare vermogen bij een hoge ladingstoestand circa 44% minder dan het oorspronkelijke vermogen. Dat het leverbare vermogen bij een lage DOD hoger is dan bij een hoge DOD komt door het gedrag van de inwendige batterijweerstand (zie bijlage B6) en dus het spanningsverloop van de batterij. De inwendige weerstand is bij een lage DOD (hoge SOC) lager dan bij een hoge DOD. De batterijspanning en dus ook het vermogen zijn daardoor hier het grootst. Tijdens de peak power testen bij TNO gaat dit niet op. Het leverbare vermogen is juist bij een hogere DOD het grootst. Dit komt doordat bij de AABG test de batterij nieuw was. Naarmate de batterij ouder wordt, gaat de inwendige weerstand zich meer volgens het "badkuipmodel" (zie de curve in bijlage B6) gedragen. Bij een nieuwe batterij is dit verloop bij lage DOD veel vlakker. Bij een hoge DOD is deze verandering minder, waardoor de vermogenswaarde van de twee testen hier nagenoeg hetzelfde zijn. Met betrekking tot de afname van het geleverde vermogen in de 2,5 jaar kan worden gemeld dat de inwendige weerstand over het algemeen met de jaren zal toenemen (info AABG van verkregen).

De batterij is vervolgens getest met een vaarprofiel. Dit vaarprofiel is in overleg met de Koninklijke Marine opgesteld en vertaald naar het niveau van 1 Z5 batterij. Het verwarmingsvermogen (270 W) is vanuit de batterij geleverd. Er blijkt dat de shunt van het batterij management systeem (BMS) een offset heeft van 240 mA (ontlaadstroom). Dit is expres gedaan om een meetfout in de andere richting (laadrichting) te voorkomen. Deze twee "verbruikers" zijn dus aanwezig in de test bij TNO. Echter, in de praktijk zal bij een onderzeeboot de stroommeting van de BMS veel beter zijn, waardoor deze offset niet nodig is en ook zal de batterijverwarming anders plaatsvinden, waardoor het verlies niet zo groot zal zijn als hier het geval is. Het resultaat van het uitgevoerde vaarprofielprogramma is gegeven in de bijlagen B7 en B8.

De test is door ingrijpen van de BMS vroegtijdig beëindigd, daar deze een capaciteit had bepaald van 0 Ah, m.a.w. de batterij was leeg. Dit BMS heeft in zijn bepaling rekening gehouden met c.q. gemeten wat de verliezen in Ah voor de verwarming en de offset waren. De Digatron kan deze verliezen niet meten. Hierdoor was, op het moment dat de BMS een SOC van 0% had, de SOC volgens Digatron 59% (-26,39 Ah cumulatief bij een 64 Ah batterij). De SOC was toen dus 0% en niet 20% wat het eindcriterium is voor het vaarprofiel i.v.m. reserve. Er bleek zelfs dat wanneer er 20% in SOC (-13,59 Ah cumulatief volgens de Digatron) t.o.v. de BMS wordt teruggerekend het vaarprofiel nog in de "speedburst" zat. Blijkbaar is

ten gevolge van de verwarming en de offset 59% SOC (= 37,76 Ah) verloren gegaan. Het programma had toen een tijdsduur van 53:52 uur doorlopen. Er is dus  $53,87 \text{ uur} \times 0,24 \text{ A} = 12,93 \text{ Ah}$  door de offset verloren. De verwarming heeft dus  $37,76 \text{ Ah} - 12,93 \text{ Ah} = 24,83 \text{ Ah}$  verbruikt. De Digatron heeft nog maar 41% (= 26,39 Ah) ontladen, terwijl de BMS er 64 Ah heeft ontladen. Wanneer nu de "koppen neer" periode wordt berekend uitgaande van de capaciteit die de Digatron berekent (dus niet de waarde van de BMS) dan is op het moment dat de BMS 0% SOC aangaf er nog 37,76 Ah als restcapaciteit (het verschil is door de offset van de shunt en aan de verwarming verloren gegaan; de Digatron houdt met deze twee zoals gezegd geen rekening). Het programma had toen een "koppen neer" tijdsduur van 11,7 uur doorlopen. Er is dus tot 20% SOC nog  $37,76 \text{ Ah} - 12,8 \text{ Ah} = 24,96 \text{ Ah}$  te verbruiken. De stroomsterkte tijdens de "koppen neer" periode bedraagt circa  $191 \text{ W} / 282 \text{ V} = 0,68 \text{ A}$ . Dus de tijdsduurverlenging bedraagt  $24,96 \text{ Ah} / 0,68 \text{ A} = 36,7 \text{ uur}$ . Indien dus de verwarming en de shunt offset buiten beschouwing worden gelaten zoals ook bij de testen met de NaS batterij het geval was, zal de totale "koppen neer" periode (tot 20% SOC) worden  $11,7 \text{ uur} + 36,7 \text{ uur} = 48,4 \text{ uur}$ , hetgeen een verdubbeling van deze periode bij toepassing van de huidige loodzwavelzuurbatterijen is. Tevens is dit een beter resultaat dan met NaS batterijen (44 uur).

Het uiteindelijk op basis van bovenstaande correcties doorlopen vaarprofiel (stroom versus tijd) staat weergegeven in bijlage B2. Ter vergelijking is tevens het profiel dat met de huidige loodzwavelzuurbatterij kan worden doorlopen weergegeven (bijlage B3). Hierin is duidelijk de verdubbeling van de tijd te zien gedurende de laatste onderwaterperiode (silent watch), uitgaande van ongeveer hetzelfde beschikbare volume voor de batterijen. De resultaten van het testen voor de onderzeeboottoepassing zijn vastgelegd in een publicatie die mondeling gepresenteerd zal worden op het Power Sources Symposium in 1999. De ingediende publicatie staat in bijlage C.

Tijdens het installeren van een software update van de BTS-600 software door een serviceman van Digatron zijn de aanstuurprogramma's abusievelijk met de verkeerde programma's overschreven. Hierdoor is de ZEBRA batterij door de Digatron kortgesloten bij een spanning van 5 V en een stroomsterkte van circa 275 A. AABG verklaarde dat de batterij kortsluitvast is en geen schade zal hebben opgelopen t.g.v. deze kortsluiting. Inderdaad kon de volledige capaciteit met een 1C ontlading na de kortsluiting worden ontladen (zie bijlage B9). Hierna is de batterij weer volgeladen (zie bijlage B10).

De BMS bepaalt wanneer de lading zal worden beëindigd door middel van een "Lade-ende" melding aan de Digatron. Normaal gebeurt dit wanneer er ongeveer 64 Ah geladen is. Tevens wordt dan de capaciteitsweergave gereset op 64 Ah. Het criterium voor "Lade-ende" is het tweemaal dalen van de laadstroom onder de 1 A. Echter hier bij deze lading (figuur J) werd "Lade-ende" al bij circa 40 Ah geladen gegeven, wat niet juist is. De BMS reset dan de capaciteitsaanduiding op 64 Ah.

De batterij lijkt dan dus vol, wat niet zo is. Tijdens de ontlading die hierna plaatsvond (zie figuur K) is de batterij te diep ontladen wat schadelijk kan zijn voor de ZEBRA batterij. Hierdoor kunnen cellen defect raken en zichzelf gaan kortsluiten. Uit latere testen bleek dat er inderdaad 2 cellen defect waren geraakt; 1 cel per seriestreng een zogenaamde "twin". Het vervroegde "Lade-ende" in de lading in figuur J komt volgens AABG doordat de Digatron een grote rimpel heeft waardoor de stroom opeens onder de 1 A duikt. Echter wanneer deze lading met een correcte lading wordt vergeleken (zie figuur L) dan is een opvallende knik in de laadstroom zichtbaar. Hier is iets in de batterij gebeurd. Waarschijnlijk is reeds hier een cel defect geraakt en niet tijdens de te diepe ontlading erna.

Na het experimentele testwerk is de batterij teruggestuurd naar AABG.

### 3.4 Conclusies natriumnikkelchloride batterij

De geteste zebra batterij van AABG voldoet in het algemeen aan de opgegeven specificaties. Verder is gebleken dat de batterij tegen een zeker misbruik kan: zowel kortsluiting (opgetreden door een software fout in de Digatron) als te diep ontladen hebben niet tot beschadiging of vermindering van de prestaties geleid. Dit betekent dat het meegeleverde BMS goed heeft gefunctioneerd.

In combinatie met de lange levensduur gevonden in praktijktesten en demonstratieprojecten elders zou deze batterij een goed alternatief kunnen zijn voor de huidige loodzwavelzuurbatterij in onderzeeboten.

Uit testen uitgevoerd met een onderzeebootvaarcyclus is gebleken dat de natriumnikkelchloride een verdubbeling van de silent watch periode in het vaarprofiel oplevert, vergeleken met de loodzwavelzuurbatterij (48 vs. 24 uur). Ook ten opzichte van de eerder geteste natriumzwavelbatterij [5] presteert de natriumnikkelchloride batterij goed (deze had een "silent watch" periode van 44 uur).

Alhoewel de natriumnikkelchloride batterij dus technisch zeer interessant is, met name voor toepassing in onderzeeboten, maar mogelijk ook diverse andere toepassingen, is de vraag of realisatie mogelijk is gezien het besluit van AABG om de ontwikkeling stop te zetten. Er zal worden gevolgd of en zo ja hoe de technologie weer wordt opgepakt (door AABG of door een ander bedrijf).

#### 4. Conclusies en aanbevelingen

- In het kader van het programma “Geavanceerde oplaadbare batterijen, fase 2” is aandacht besteed aan twee typen geavanceerde batterijen die, naar de verwachtingen aan het begin van fase 2 (begin 1997), op middellange termijn commercieel verkrijgbaar zouden kunnen zijn. Het betreft de nikkelmetaalhydride batterij en de natriumnikkelchloride batterij. Van beide typen is de stand van ontwikkeling in kaart gebracht (voor de natriumnikkelchloride batterij was dit reeds in fase 1, in 1995 gedaan) en zijn testen uitgevoerd met een representatieve module, in beide gevallen ontwikkeld ten behoeve van elektrische aandrijving van voertuigen.
- In het algemeen is de conclusie uit het onderzoek dat beide typen batterijen qua prestaties en overige eigenschappen voldoen aan de door publicaties en fabrikanteninformatie gestelde verwachtingen en daarmee potentieel interessant zijn voor diverse mogelijke KM toepassingen.
- Met name bij nikkelmetaalhydride batterijen zijn er voldoende grote bedrijven bezig om te waarborgen dat de ontwikkeling tot een commercieel produkt leidt. Daarom wordt aanbevolen om dit type nader te bestuderen voor goed gedefinieerde toepassingen binnen de KM en eventueel KL. Dit kan het beste gebeuren in het kader van het EUCLID JP-4 programma “Energy storage”. Parallel hieraan kan in het kader van het programma “Geavanceerde batterijen, fase 3” meer op toepassingen gericht testwerk worden uitgevoerd met dit type batterij.
- Bij de natriumnikkelchloride batterij houdt zich slechts 1 bedrijf (AABG) met de ontwikkeling bezig. Het risico hiervan is dat, wanneer dit bedrijf stopt met de ontwikkeling, er geen enkel vervolg is. Reeds eerder is dit risico gebleken reeel te zijn bij de natriumzwavelbatterij. Eind 1998 is gebleken dat dit eveneens voor de natriumnikkelchloride batterij geldt (AABG heeft besloten om te stoppen, terwijl voorzover bekend er geen bedrijf is dat de technologie overneemt). Dit betekent dat het niet zinvol is om verder testwerk met dit type batterij te gaan doen, tenzij de technologie door een ander bedrijf wordt voortgezet. Indien dit laatste het geval is wordt aanbevolen om na te gaan of verder testen zinvol is.
- De natriumnikkelchloride batterij is, naast algemene testen, specifiek voor de onderzeeboottoepassing onderzocht als mogelijke toekomstige vervanging van de loodzwavelzuurbatterij. Uit het nagebootste vaarprofiel is gebleken dat met de natriumnikkelchloride een verdubbeling van de “silent watch” periode mogelijk is, vergeleken met een loodzwavelzuurbatterij ondergebracht in hetzelfde batterijruim: 48 in plaats van 24 uur. Ook ten opzichte van de eerder uitgebreid gevalueerde natriumzwavelbatterij is nog enige winst van deze periode geboekt (48 in plaats van 44 uur). Er kan geconcludeerd worden dat qua gemeten prestaties, in combinatie met veiligheid en in andere projecten opgedane ervaring ten aanzien van levensduur, de natriumnikkelchloride een goed alternatief zou kunnen zijn voor de loodzwavelzuurbatterij in onderzeeboten.

Knelpunt is uiteraard ook hier het stoppen van AABG met de verdere ontwikkeling.

- In de huidige fase 2 van het onderzoek is geen aandacht besteed aan de lithium-ion en/of lithium-polymeer batterij. Omdat dit type batterij in het algemeen nog steeds wordt gezien als de beste batterij qua specifieke energie op langere termijn en de ontwikkelingen ervan bij veel bedrijven plaats vinden en ook onverminderd doorgaan, wordt aanbevolen om in de vervolgfase 3 ook hieraan aandacht te besteden, middels testen. Een definitieve keuze van nader te testen batterijtypen kan mede genomen worden naar aanleiding van de vorderingen en keuzes gemaakt in het EUCLID JP4 project “Energy storage” waarin, voor een aantal verschillende opslagsystemen (waaronder batterijen), wordt nagegaan voor welke defensietoepassingen zij geschikt zijn.



## 5. Referenties

- [1] W.R. ter Veen, Geavanceerde oplaadbare batterijen, eindrapport fase 1. TNO-MEP rapport R 97/058, 9 juni 1997.
- [2] R.A.A. Schillemans, De Zebrabatterij, TNO-MW rapport R 95/155, 14 juni 1995
- [3] W.R. ter Veen, De nikkel-metaalhydride batterij, stand van de techniek, TNO-MEP rapport R 97/411, 23 december 1997
- [4] C.E. Kluiters, W.R. ter Veen, Resultaten van testen van een nikkelmetaalhydride batterij, TNO-MEP memorandum 01395/112380-03723/KLU/mvr
- [5] R.A.A. Schillemans, C.E. Kluiters, De natrium-zwavelbatterij, Eindrapport. TNO-M&E rapport R 93/240, 22 oktober 1993

## 6. Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever:

Koninklijke Marine  
TNO Defensie-onderzoek

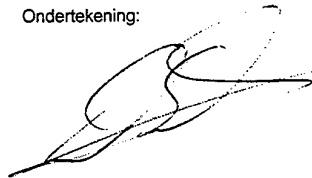
Namen en functies van de projectmedewerkers:

Dr.ir. D. Schmal  
Ir. W.R ter Veen  
Ing. C.E. Kluiters

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed:

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad:

Ondertekening:



Dr.ir. D. Schmal  
projectleider

Goedgekeurd door:



Drs. A.E. Jansen  
afdelingshoofd

## Bijlage A DAUG-informatie over de geteste NiMH batterij

---

**DAUG**DEUTSCHE  
AUTOMOBILGESELLSCHAFT MBH

### Advices for the use of Nickel / Metal hydride-batteries (X-Type)

The NiMeH-cells are sealed and maintenance-free. They operate normally below ambient air pressure, except overcharging step. Please inform us, if you notice a loss of vacuum.

$I_1$  is the 1h-current. For example: for X40 (Ah)  $I_1$  is 40A.

#### 1. at any time

|                                     |                 |
|-------------------------------------|-----------------|
| Maximum temperature at charging:    | 50°C (turn off) |
| Maximum temperature at discharging: | 65°C (turn off) |
| Maximum voltage at charging:        | 1.60V per cell  |
| Maximum pressure at charge          | 2 bars (abs)    |

#### 2. "normal" charging

|   |                  |
|---|------------------|
| Maximum temperature at the beginning of "normal" charging (5h-charging; 0,2 $I_1$ )                     | <35°C            |
| End of first charging step after a temperature rise of (Pressure should not exceed over 2,3 bars (abs)) | 5 K <sup>1</sup> |
| Rest time   | 20 Minutes       |
| Second charging step (5% of nominal capacity with 0,2 $I_1$ )   | 2,6 Ah           |

**Attention:**      **The ambient temperature level should be constant during charging the cells / module / battery !**

***If the cells / modules / batteries are cycled without the BMS of DAUG, the cells / modules / batteries have to be cooled to ambient temperature before starting the re-charge of the cells / modules / batteries!***

---

<sup>1</sup> The temperature rise is based on the difference between the highest and the lowest temperature during charging (including cooling and entropy effects!)

**DAUG**

Page 2

DEUTSCHE  
AUTOMOBILGESELLSCHAFT MBH**3. "generator" charging**

|   |   |
|---|---|
| Maximum temperature at the beginning of "generator" charging (<2h-charging; >0,5 I <sub>1</sub> ) | <40°C   |
| End of charge   | 90% SOC (2 bars)  |
| Maximum charging voltage  | 1,60 V/cell   |
| Attention:  | <b><i>No "generator" charging when cell temperature &gt; 45°C</i></b> |

**4. Maximum current at charging**

|                                      |                  |
|--------------------------------------|------------------|
| Maximum constant current at charging | 2 I <sub>1</sub> |
|--------------------------------------|------------------|

**5. Maximum current at discharge**

|   |                  |
|---|------------------|
| Maximum current at discharge for a bench test | 8 I <sub>1</sub> |
|---|------------------|

**6. Final discharge voltage**

|    |                         |                       |             |
|----|-------------------------|-----------------------|-------------|
| a) | for a discharge current | $\leq 0.2 I_1$        | 1,0V / cell |
| b) | for a discharge current | $0.2 I_1 < I < 2 I_1$ | 0,9V / cell |
| c) | for a discharge current | $2 I_1 < I < 6 I_1$   | 0,8V / cell |
| d) | for a discharge current | $6 I_1 < I < 8 I_1$   | 0,7V / cell |

Attention: ***Please start with discharge (0.2 C-rate up to 1.0V/cell) of the cells / modules / batteries after a periode of rest time before cycling ! (Recharge procedure see chapter 2.)***

***Please start with discharge (0.2 C-rate up to 1.0V/cell) of the cells / modules / batteries when you are changing the discharge current during a parameter test before cycling !***

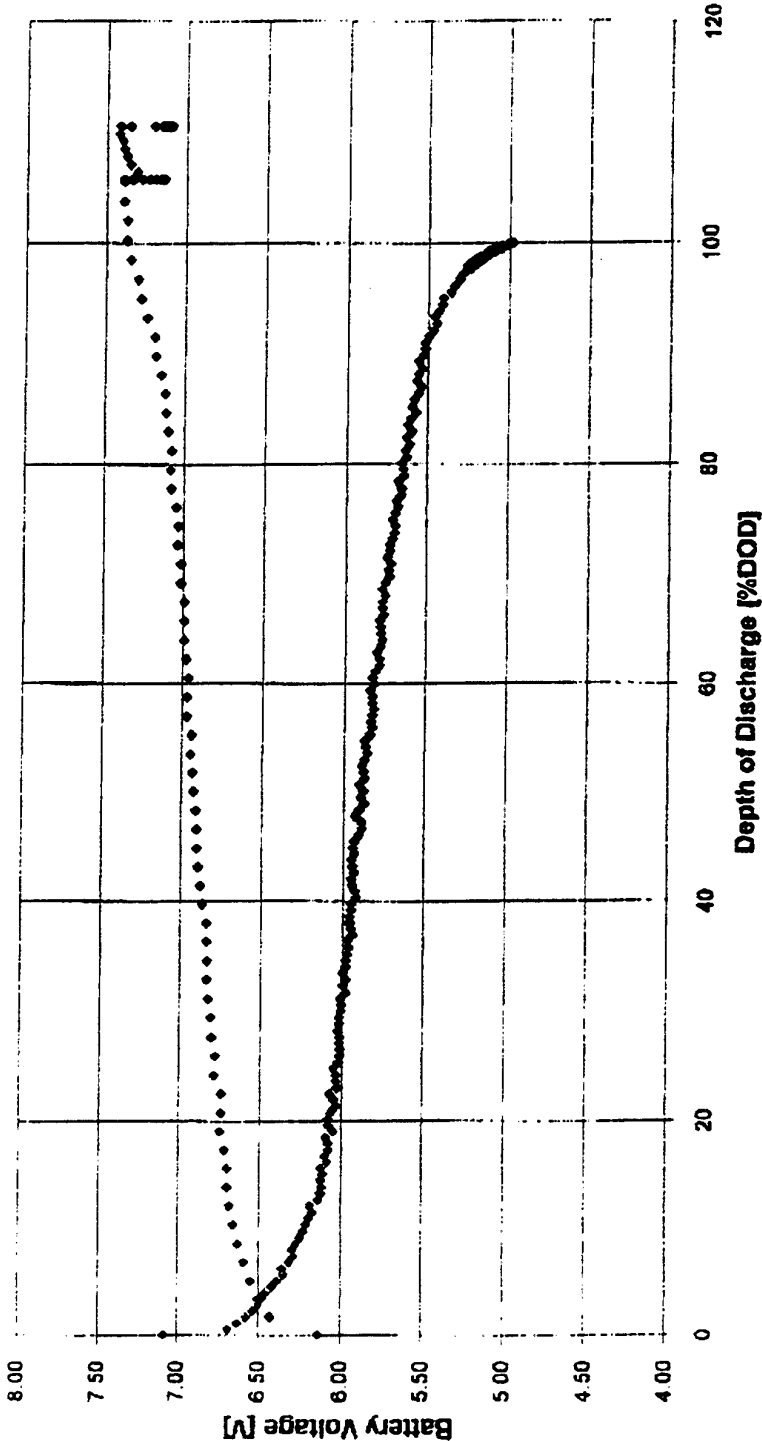
If you have any questions, please contact

Dr. Benczur: Tel: +49 711 17 66009 Fax: +49 711 17 66034

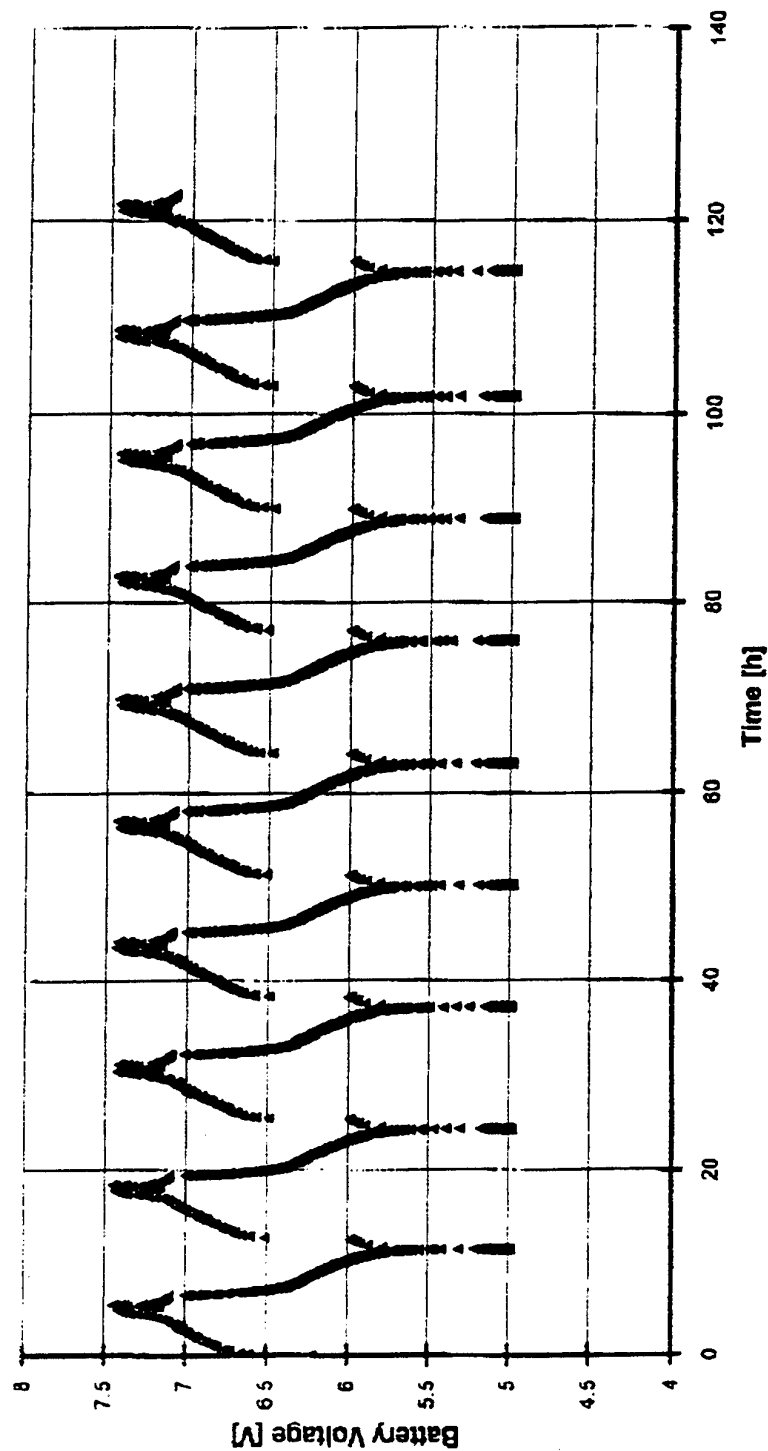
Dr. Warthmann: Tel: +49 711 17 66016 Fax: +49 711 17 66034

Nickel / Metal Hydride 6V / 40Ah

0.2C Charge / 1C Discharge



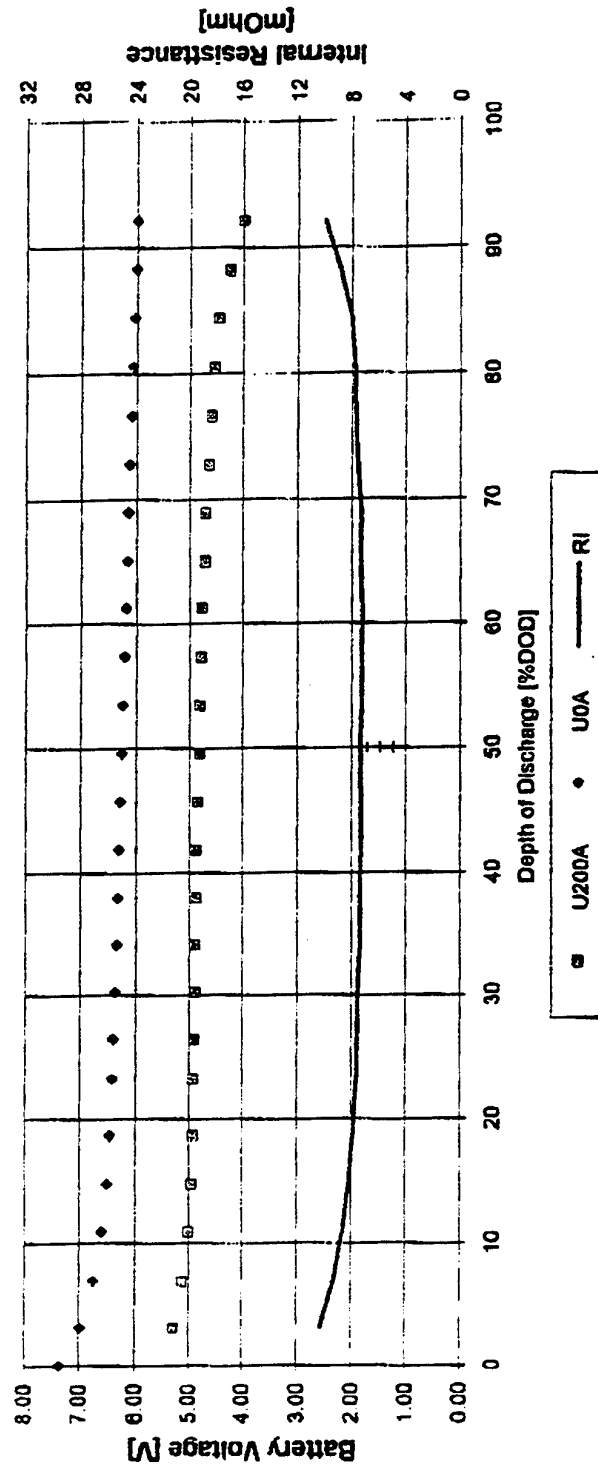
IDAUG

**Nickel / Metal Hydride 6V / 40Ah****Formation Cycles (0.2C Charge / Discharge)****DAUG**

TNOX40/MA.KLS Diagramm 1 / 13.11.1997

## Nickel / Metal Hydride 6V / 40Ah

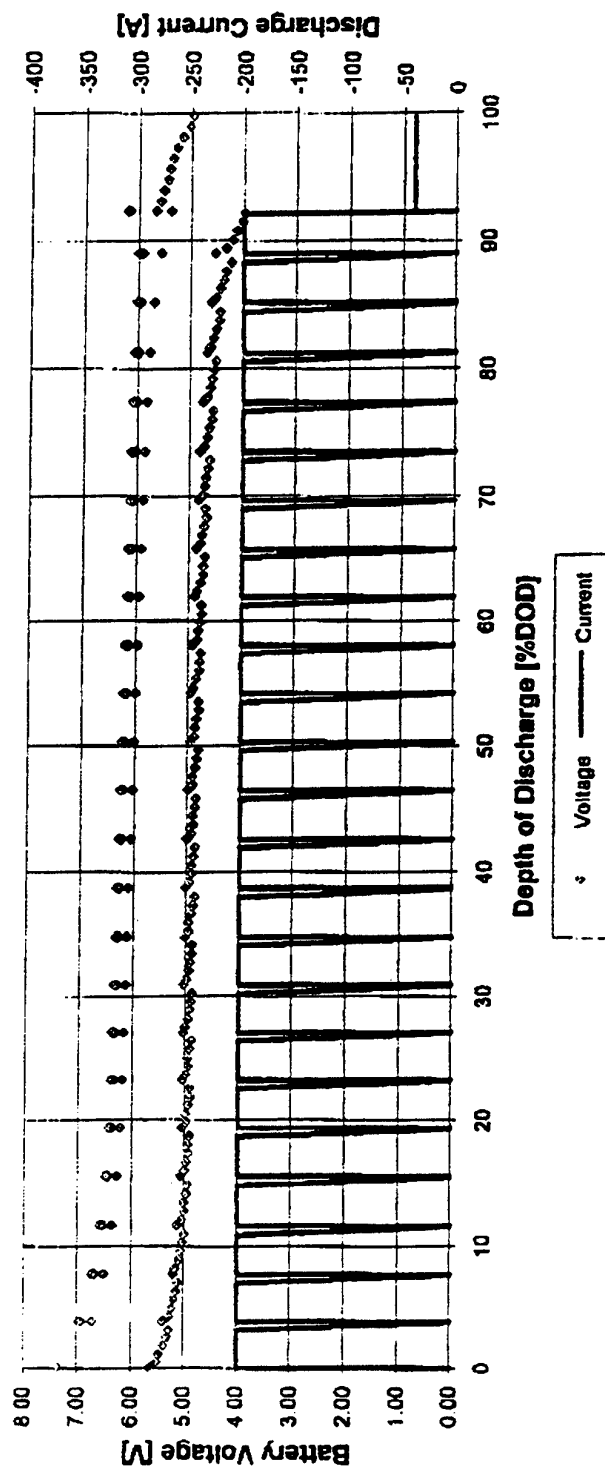
## Puls Discharge (200A / 30s)



DAUG

# Nickel / Metal Hydride 6V / 40Ah

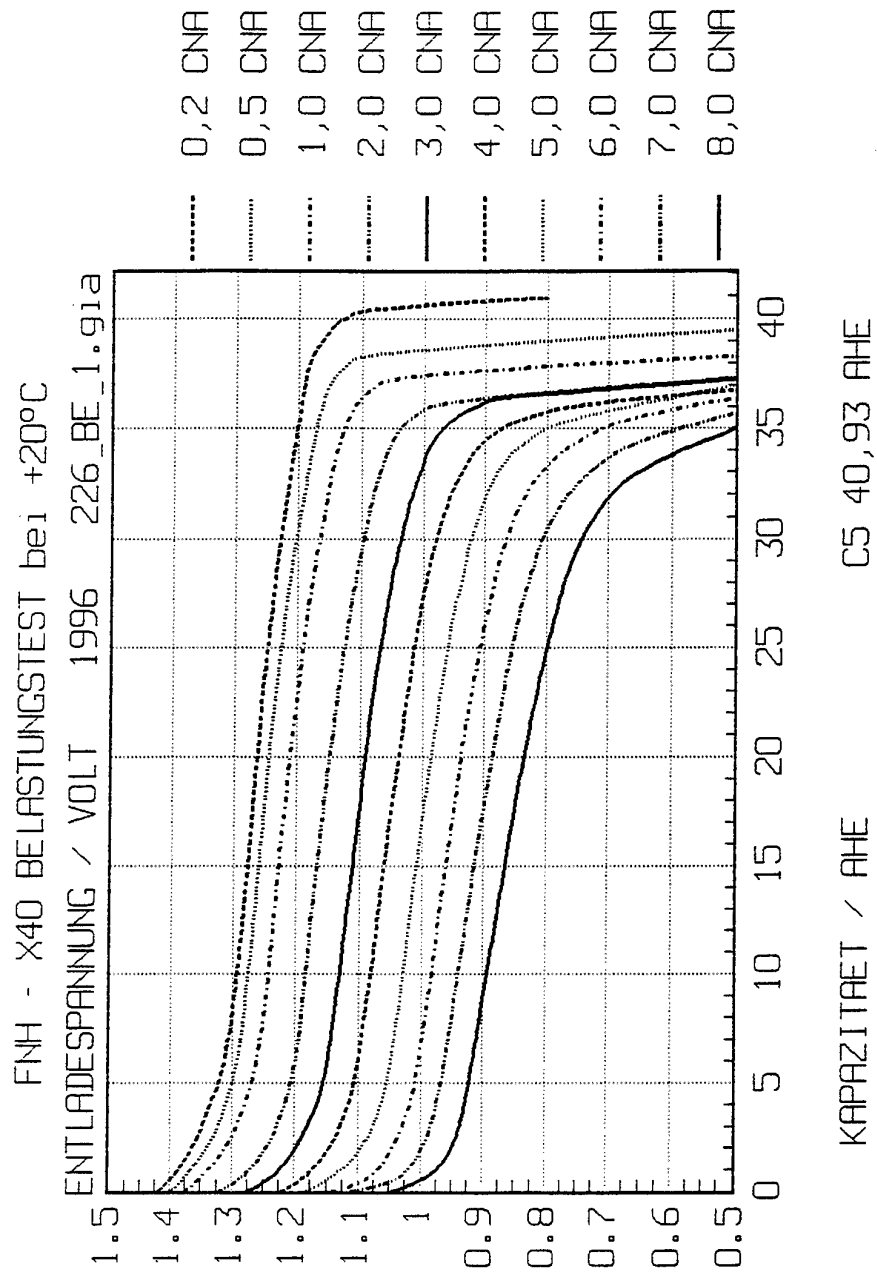
## Pulse discharge (200A / 30 s)

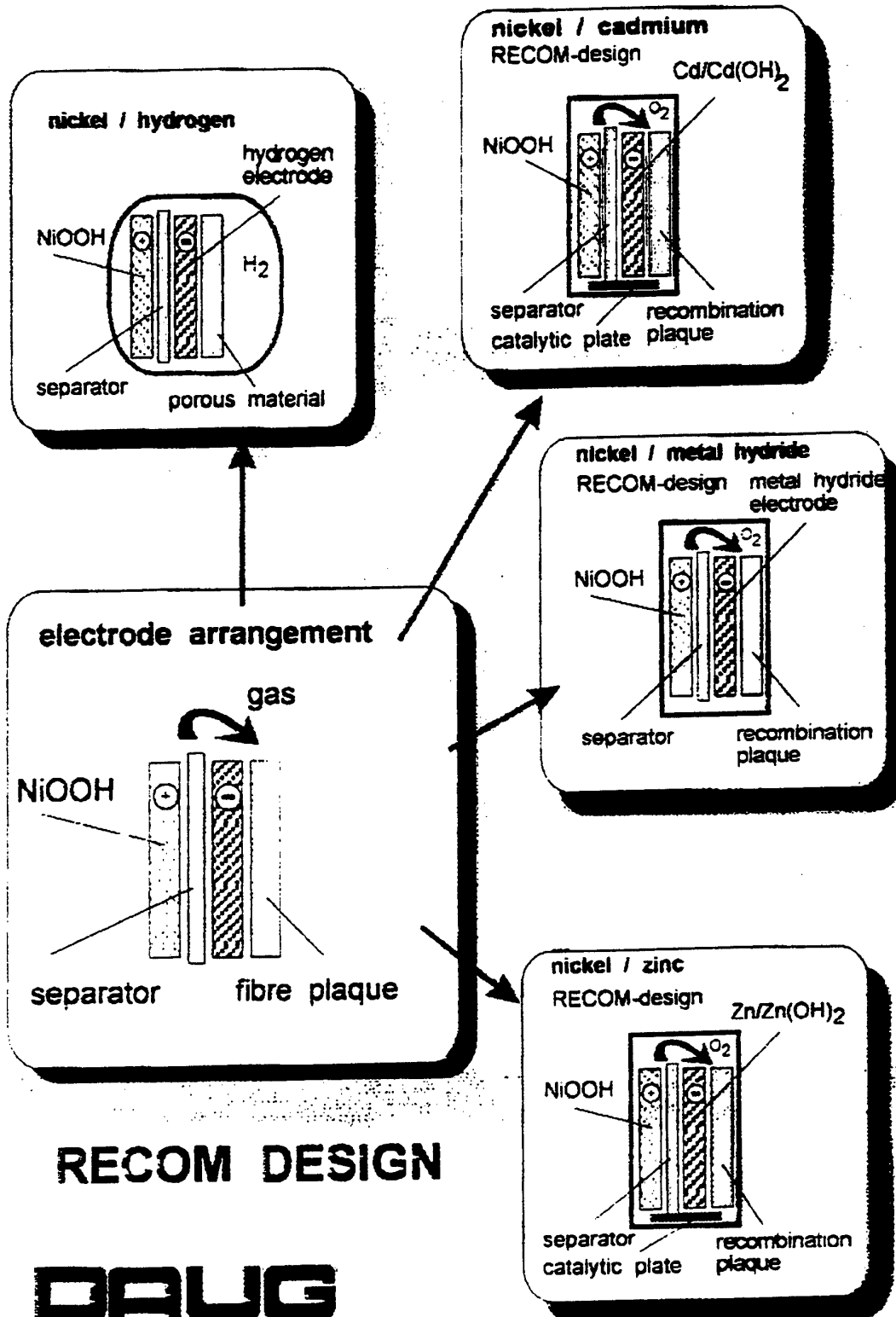


DAUG

TNOX40MC.XLS Diagramm 1 / 12.11.1997







**DEVELOPMENT STATUS AT DAUG-HOPPECKE**

| <b>System</b> | <b>Type</b> | <b>Specific energy<br/>[Wh/kg]</b> | <b>Expected distance<br/>with a city-car<br/>[km]</b> | <b>State of<br/>development at<br/>DAUG</b> |
|---------------|-------------|------------------------------------|---|---|
| <b>Ni/Cd</b>  | <b>FNC</b>  | <b>45</b>                          | <b>80</b>   | <b>pilot production</b>                     |
| <b>Ni/H</b>   | <b>FNH</b>  | <b>55</b>                          | <b>100</b>  | <b>prototype</b>                            |
| <b>Ni/Zn</b>  | <b>FNZ</b>  | <b>65</b>                          | <b>120</b>  | <b>laboratory cell</b>                      |

**OPAL**

www.opal.nl

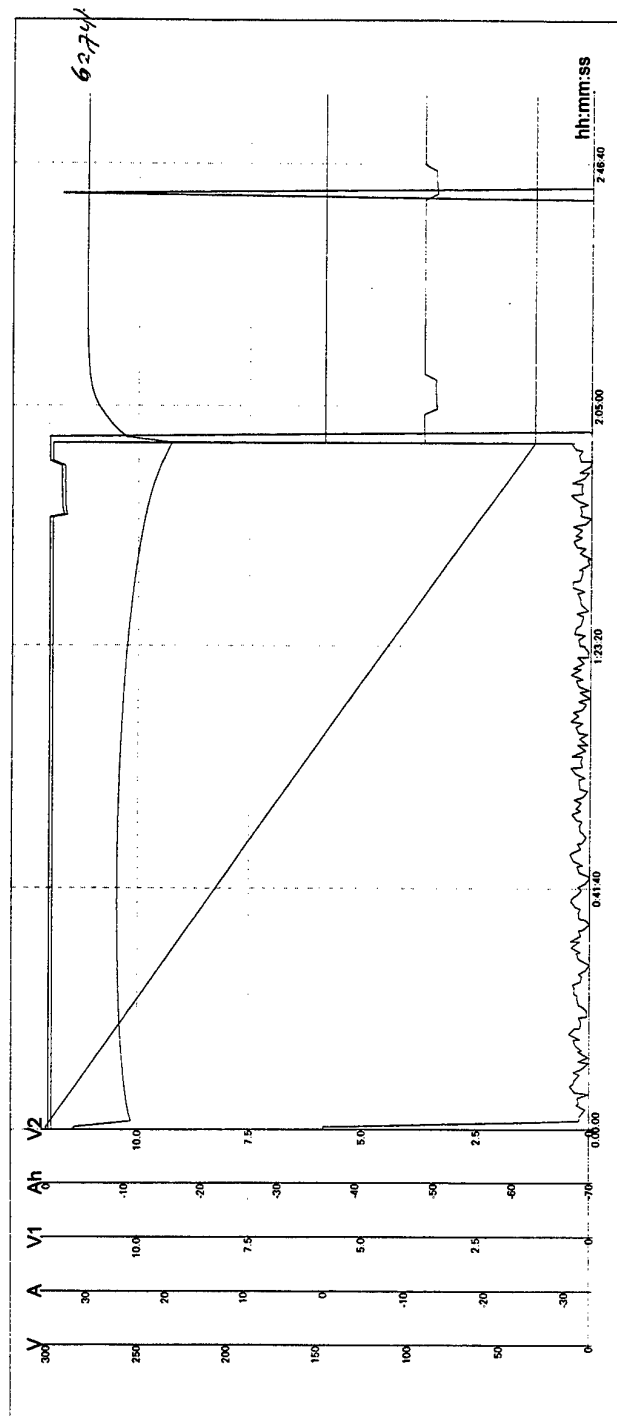
Bijlage B Meetgegevens NaNiCl<sub>2</sub> batterij van AABG

BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000004

Date/Time : 5/27/98 11:48:41  
Operator : Klitters  
Battery ID : ZEBRA2  
Source : AEG  
Battery type : NaNiCl<sub>2</sub>  
Nominal voltage : 283.80 V  
Program : ZEBRA\_O  
Circuit : EVT1  
Test section : TS000004  
Start of test : 5/27/98 08:32:32

Version : V 1.600.314  
Nominal capacity : 64.00 Ah  
Nominal current : 160.00 A  
Comment : Comment  
End of test : 5/27/98 11:31:23

*C<sub>2</sub> (32A) ONLOADING*



BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000002

Date/Time : 5/27/98 08:44:29  
Operator : Kluiters

Battery ID : ZEBRA2  
Source : AEG  
Battery type : NaNiCl2  
Nominal voltage : 283.80 V  
Program : ZEBRA\_O  
Circuit : EVT1

Test section : TS000002  
Start of test : 5/26/98 09:57:59

Version : V 1.600.314

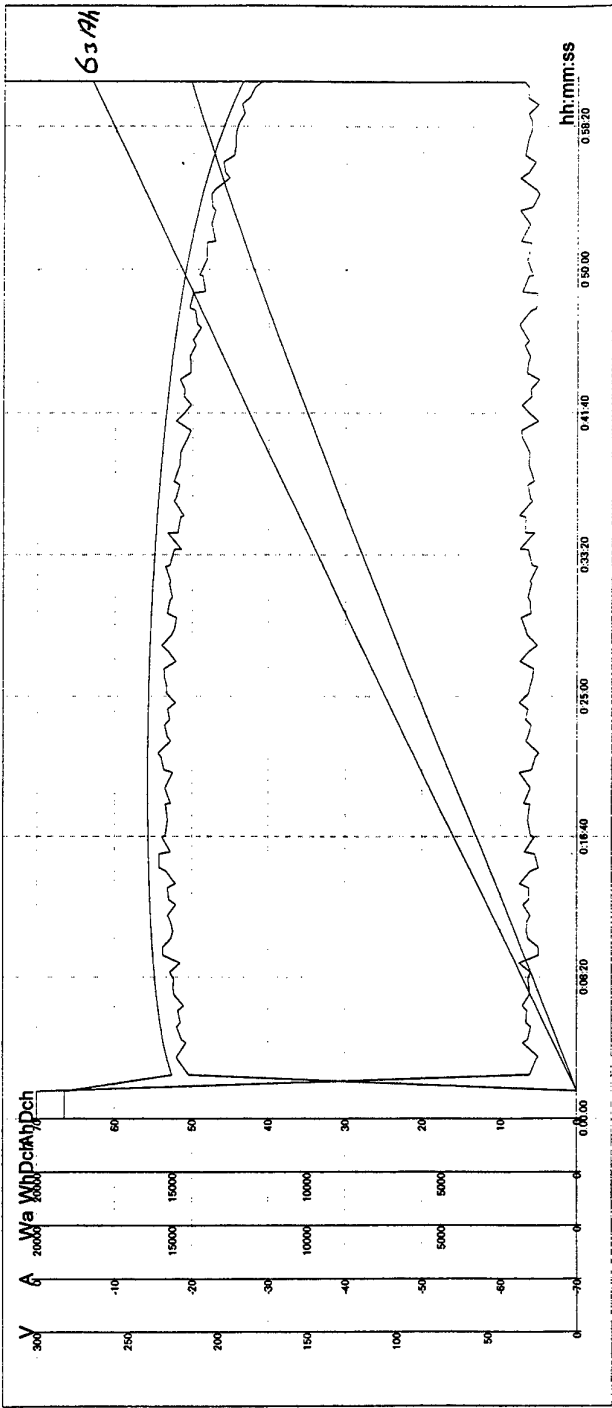
Nominal current : 160.00 A

Nominal capacity : 64.00 Ah

Comment : Comment

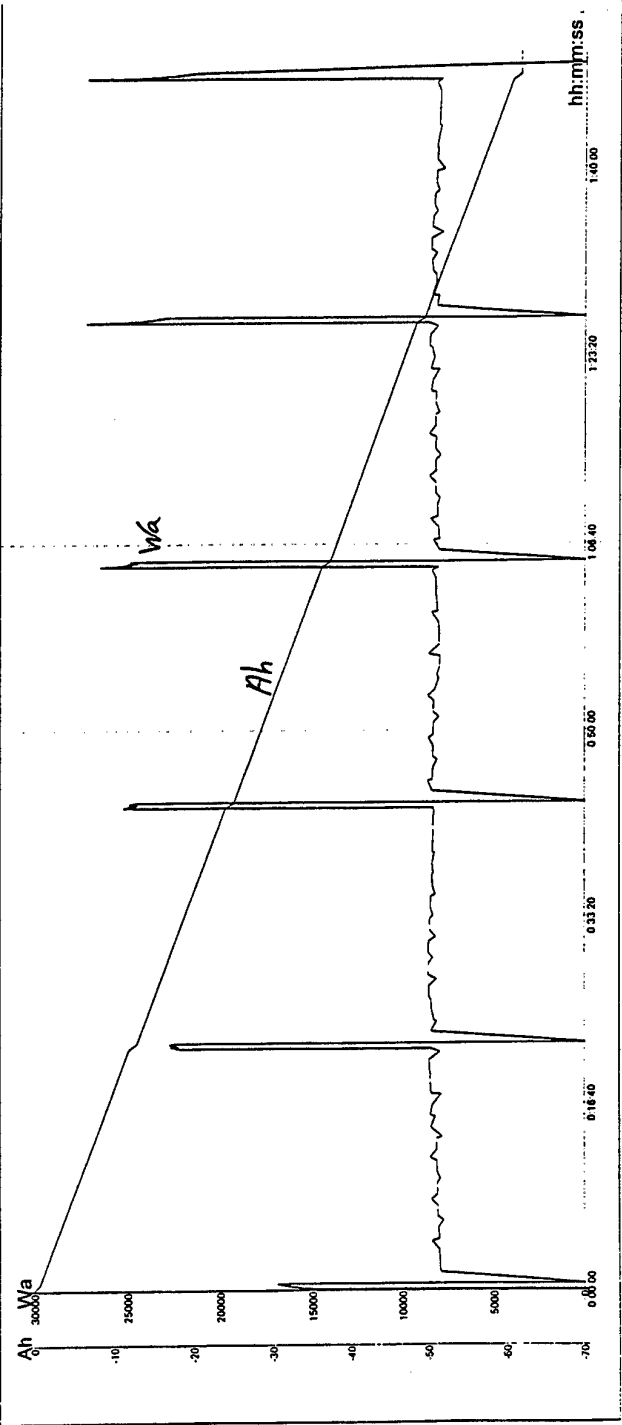
End of test : 5/26/98 10:59:06

IC (64A) ONTLOADING



BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000009

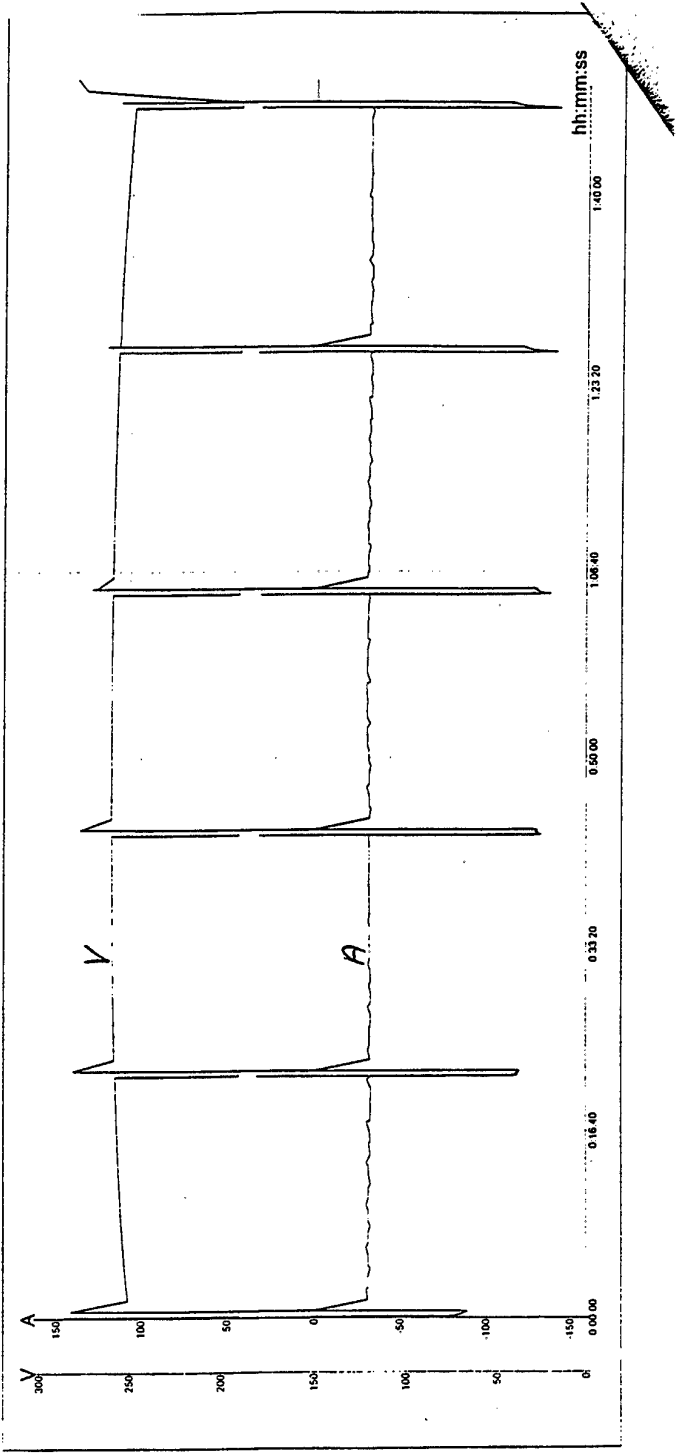
|                 |                    |                  |                    |
|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Date/Time       | : 6/3/98 13:20:24  | Version          | : V 1.600.314      |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                    |
| Battery ID      | : ZEBRA2           | Nominal current  | : 160.00 A         |
| Source          | : AEG              |                  |                    |
| Battery type    | : NaNiCl2          | Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Nominal voltage | : 283.80 V         |                  |                    |
| Program         | : ZebraPP          |                  |                    |
| Circuit         | : EVT1             | Comment          | : PP               |
| Test section    | : TS000009         | End of test      | : 5/29/98 17:12:41 |
| Start of test   | : 5/29/98 15:20:14 |                  |                    |



Figuur B3 Resultaten pulsexperiment (30s, 160A), lading en vermogen

BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000009

|                 |                    |                  |                    |
|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Date/Time       | : 6/3/98 13:19:54  | Version          | : V 1.600.314      |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                    |
| Battery ID      | : ZEBRA2           | Nominal current  | : 160.00 A         |
| Source          | : AEG              |                  |                    |
| Battery type    | : NaNIC12          | Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Nominal voltage | : 283.80 V         |                  |                    |
| Program         | : ZebraPP          |                  |                    |
| Circuit         | : EVT1             |                  |                    |
| Test section    | : TS000009         | Comment          | : PP               |
| Start of test   | : 5/29/98 15:20:14 | End of test      | : 5/29/98 17:12:41 |



Figuur B4 Resultaten pulsexperiment (30s, 160A), spanning en stroom

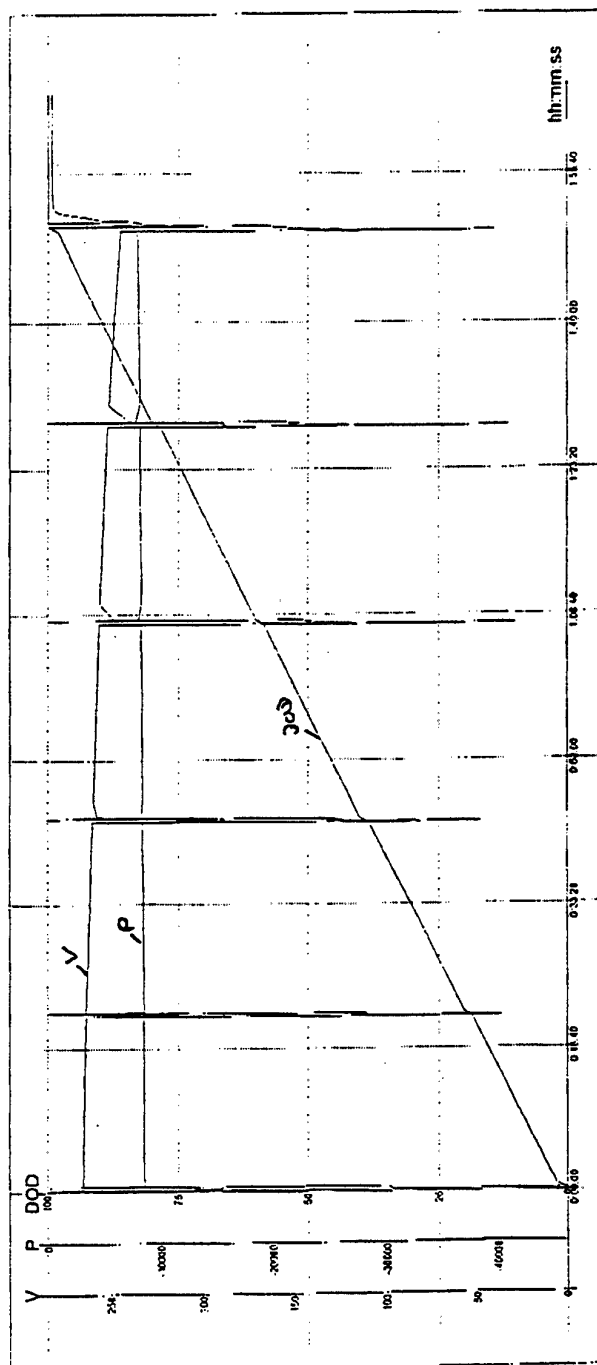
## BTS - 600 Meßdaten-Protokoll: Z50171, TS000003

Datum/Zeit : 05.11.1995 15:33:23  
 Bediener : Matlouschek

Batterie : Z50171  
 Nennspannung : 283,80 V  
 Programm : PeakP.2h  
 Kreis : Kreis002  
 Prüfabschnitt : TS000003

Hersteller : ML01/B  
 Nennstrom : 0,00 A  
 Batterietyp : Z5-284-ML-64-A  
 Nennkapazität : 64,00 Ah

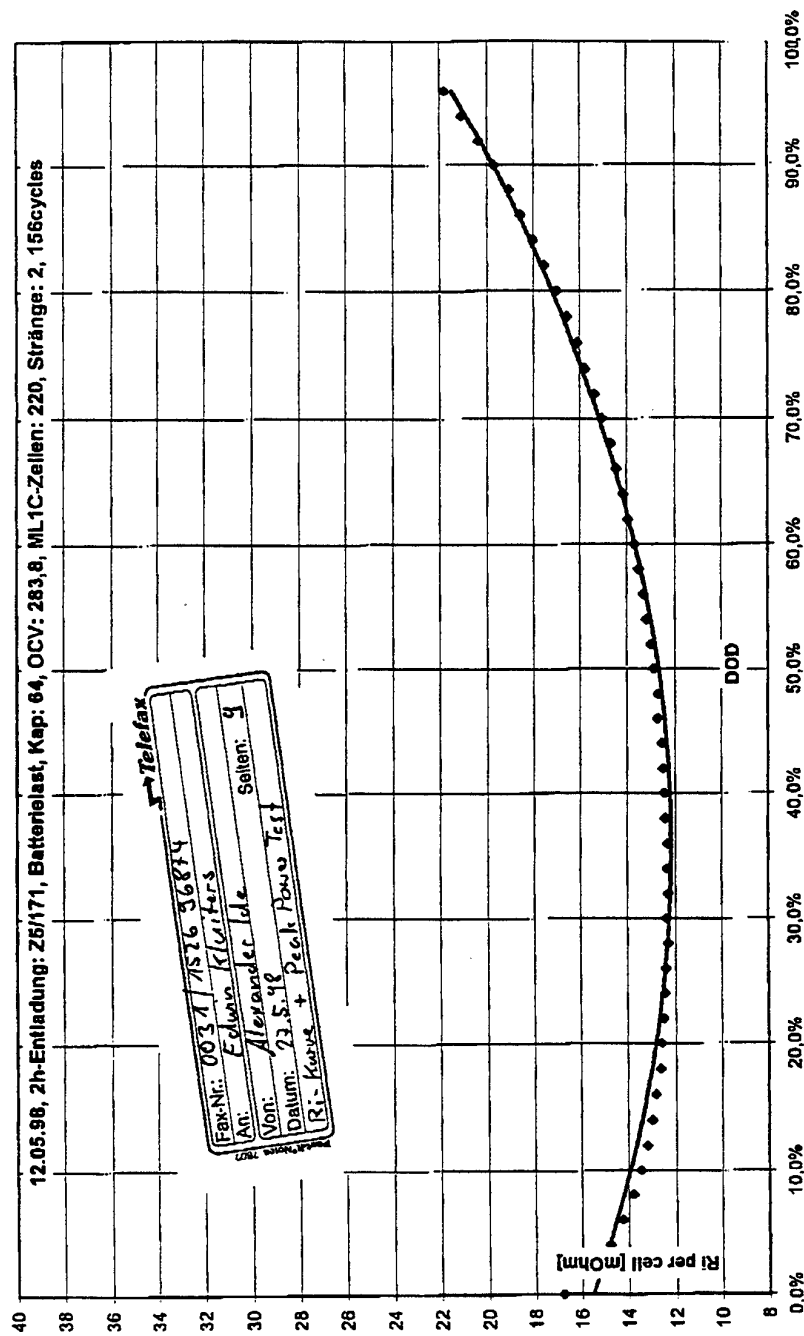
Kommentar : Matlouschek  
 Prüfbegren : 03.11.1995 10:49:10  
 Prüfende : 03.11.1995 12:55:10



Figuur B5 Resultaten pulsexperiment, uitgevoerd door AABH



Ri über DOD Batterie 1



Ri auf 325°C normiert

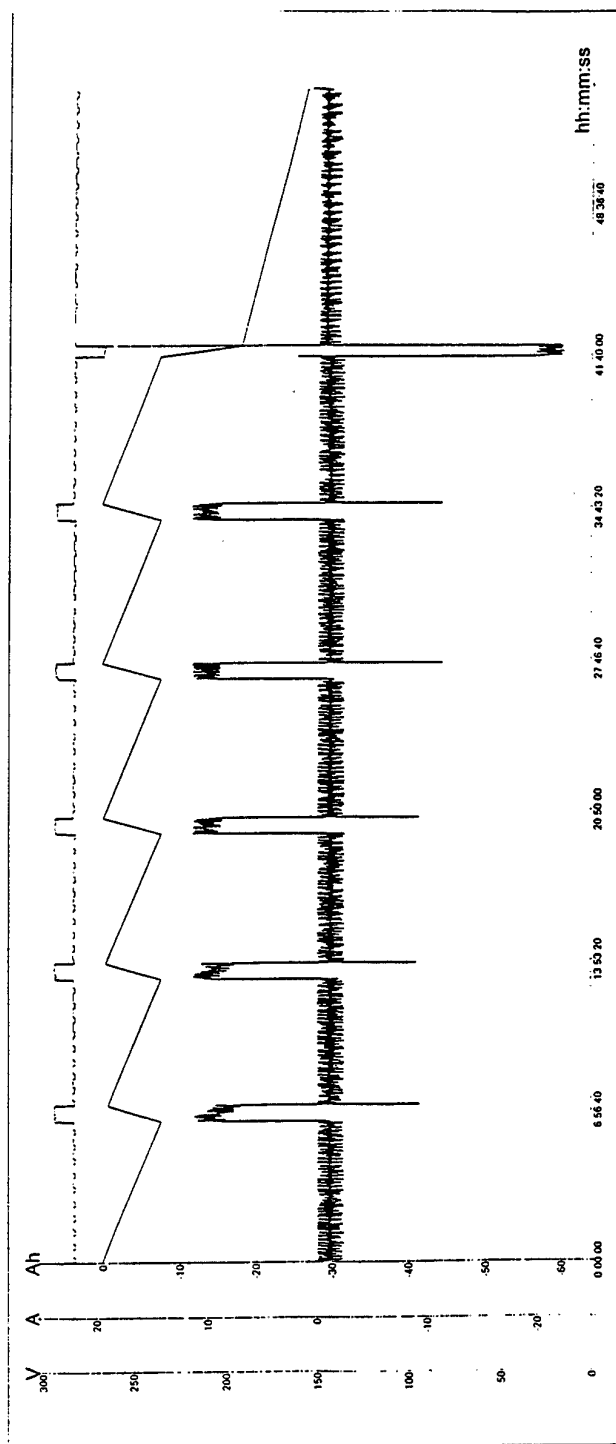
Seite 1

27.05.1998 11:52:47

Figuur B6 Verloop van de inwendige weerstand als functie van de DOD (informatie van AABH)

## BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000023

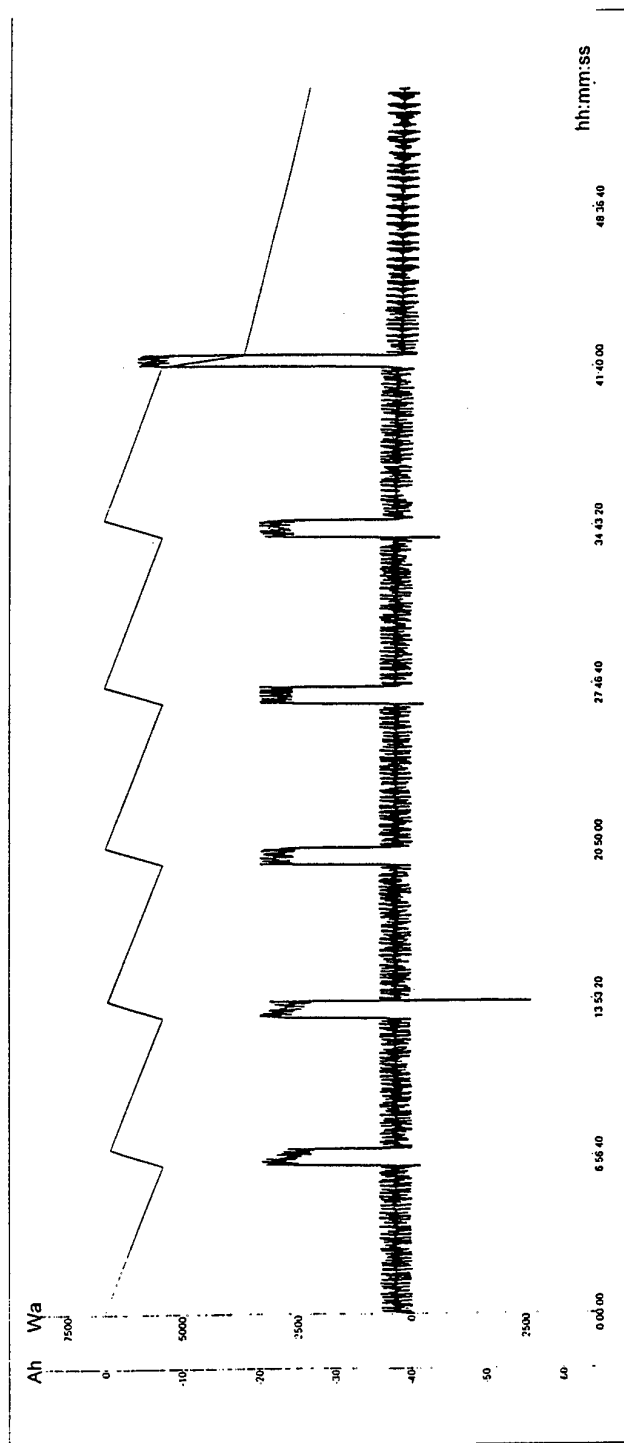
|                 |                    |                  |                   |
|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Date/Time       | : 8/27/98 11:06:12 | Version          | : V 1.600.314     |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                   |
| Battery ID      | : ZEBRA2           | Nominal current  | : 160.00 A        |
| Source          | : AEG              |                  |                   |
| Battery type    | : Na/NiCl2         | Nominal capacity | : 64.00 Ah        |
| Nominal voltage | : 283.80 V         |                  |                   |
| Program         | : ZEBRA_VP         |                  |                   |
| Circuit         | : EVT1             |                  |                   |
| Test section    | : TS000023         | Comment          | : Comment         |
| Start of test   | : 7/7/98 09:49:11  | End of test      | : 7/9/98 15:44:45 |



Figuur B7 Resultaten van vaarprofieltest (stroom, spanning, lading)

## BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000023

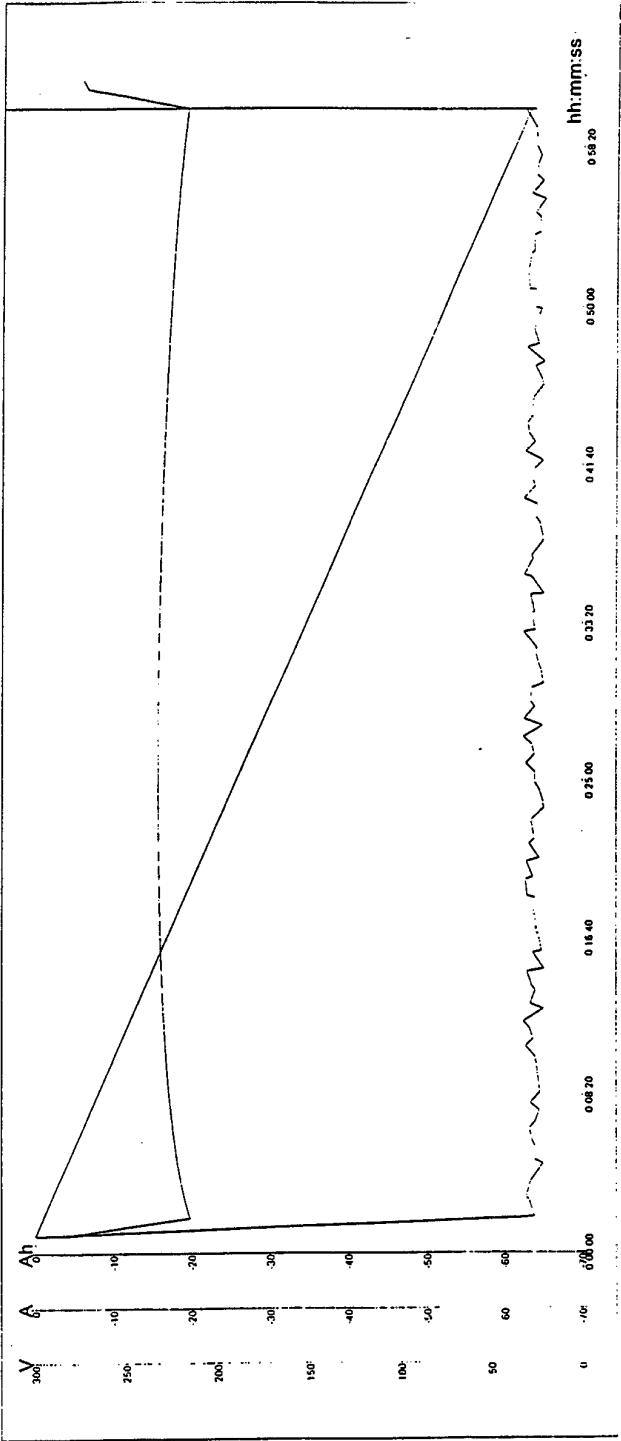
|                 |                    |                  |                   |
|-----------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Date/Time       | : 8/27/98 11:06:57 | Version          | : V 1.600.314     |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                   |
| Battery ID      | : ZEBRA2           | Nominal current  | : 160.00 A        |
| Source          | : AEG              |                  |                   |
| Battery type    | : NaNiCl2          | Nominal capacity | : 64.00 Ah        |
| Nominal voltage | : 283.80 V         |                  |                   |
| Program         | : ZEBRA_VP         |                  |                   |
| Circuit         | : EVT1             |                  |                   |
| Test section    | : TS000023         |                  |                   |
| Start of test   | : 7/7/98 09:49:11  | Comment          | : Comment         |
|                 |                    | End of test      | : 7/9/98 15:44:45 |



Figuur B8 Resultaten van vaarprofieltest (lading, vermogen)

BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000030

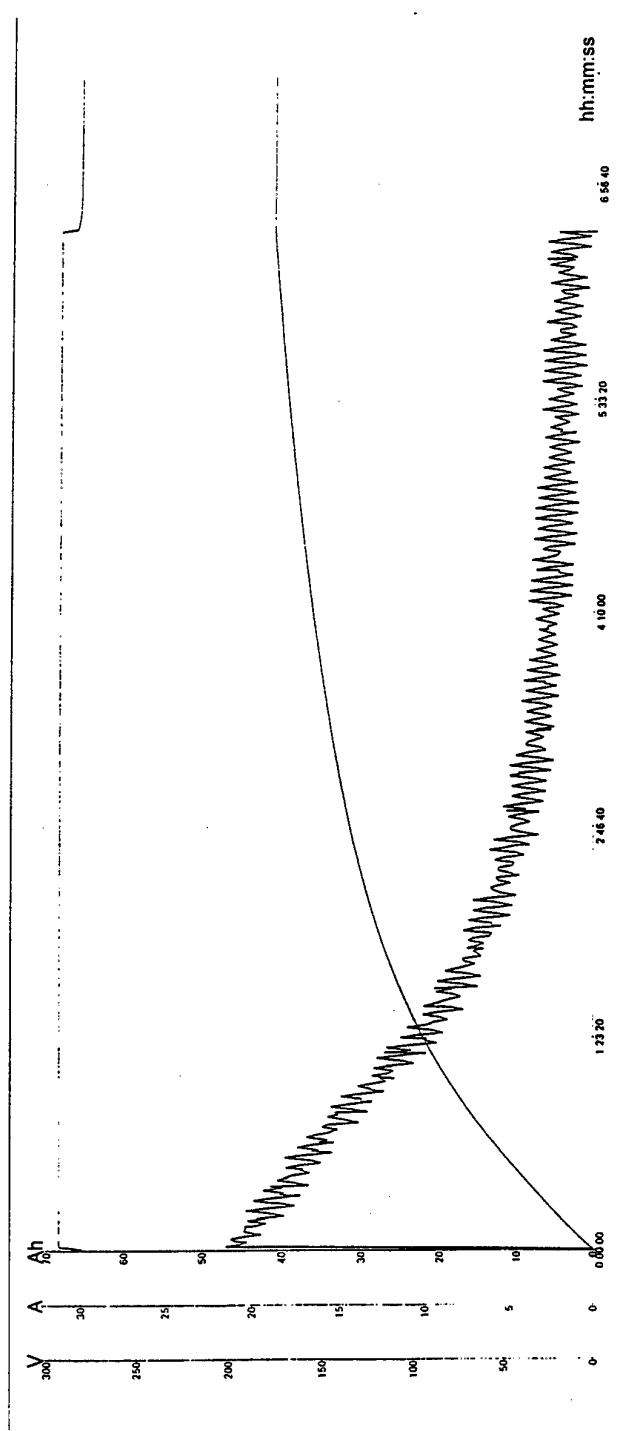
|                 |                    |                  |                    |
|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Date/Time       | : 8/27/98 11:04:12 | Version          | : V 1.600.314      |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                    |
| Battery ID      | : ZEBRA2           | Nominal current  | : 160.00 A         |
| Source          | : AEG              | Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Battery type    | : NaNiCl2          |                  |                    |
| Nominal voltage | : 283.80 V         | Comment          | : Comment          |
| Program         | : ZEBRA_O          | End of test      | : 8/17/98 15:36:18 |
| Circuit         | : EVT1             |                  |                    |
| Test section    | : TS000030         |                  |                    |
| Start of test   | : 8/17/98 14:34:16 |                  |                    |



Figuur B9 Ontlaadproef na voorafgaande kortsluiting (64A)

## BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000031

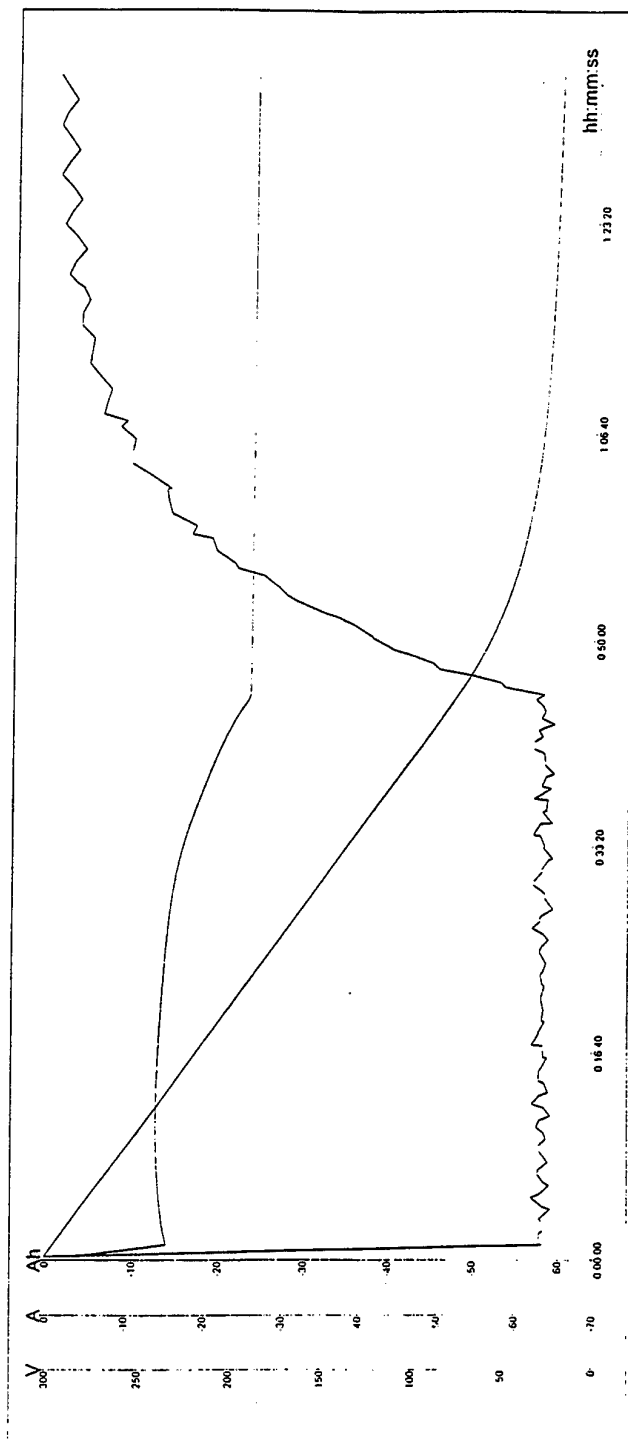
|                 |                      |                  |                    |
|-----------------|----------------------|------------------|--------------------|
| Date/time       | : 8/27/98 11:00:56   | Version          | : V 1.600.314      |
| Operator        | : Kluniers           |                  |                    |
| Battery ID      | : ZEBRA2             | Nominal current  | : 160.00 A         |
| Source          | : AEG                | Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Battery type    | : Na/Cl <sub>2</sub> |                  |                    |
| Nominal voltage | : 283.80 V           |                  |                    |
| Program         | : ZEBRA_L            |                  |                    |
| Circuit         | : EV11               |                  |                    |
| Test section    | : TS000031           | Comment          | : Comment          |
| Start of test   | : 8/17/98 15:38:06   | End of test      | : 8/17/98 23:16:58 |



Figuur B10 Herladen van batterij na ontlading B9

## BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000032

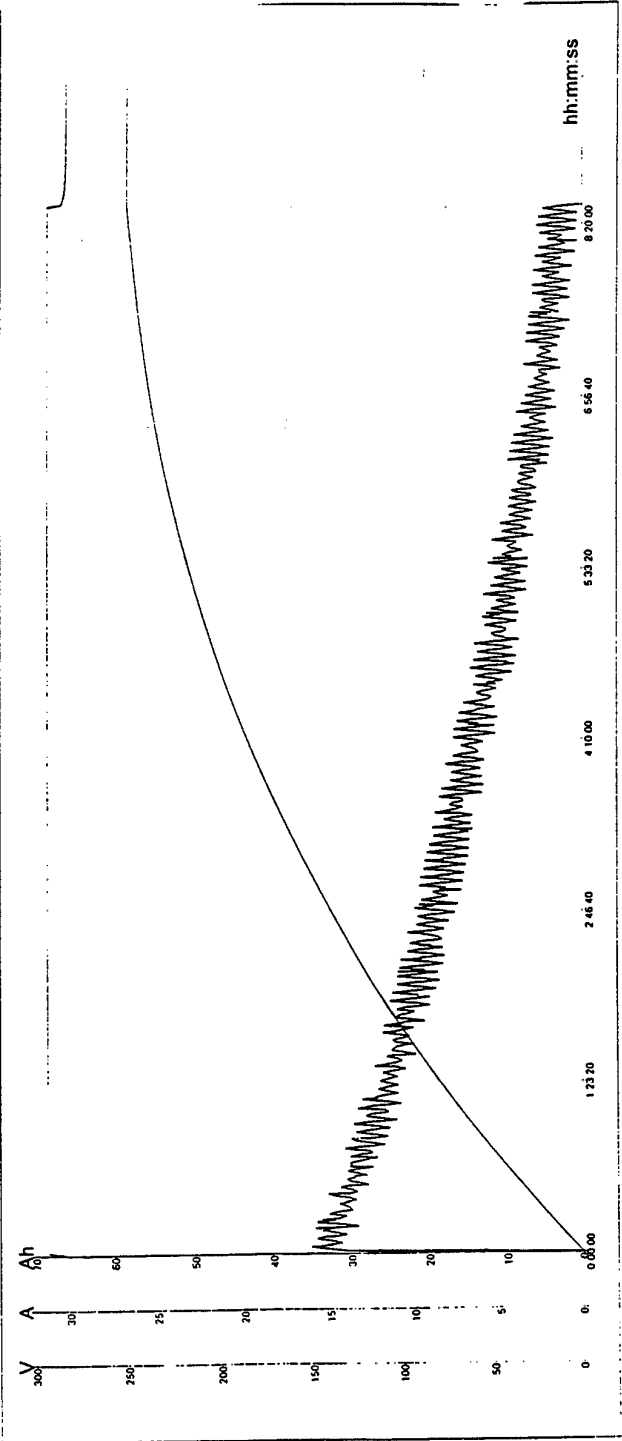
|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| Date/Time        | : 8/27/98 11:03:06 |
| Operator         | : Kluiters         |
| Battery ID       | : ZEBRA2           |
| Source           | : AEG              |
| Battery type     | : NaNiCl2          |
| Nominal voltage  | : 283.80 V         |
| Program          | : ZEBRA_O          |
| Circuit          | : EVT1             |
| Test section     | : TS000032         |
| Start of test    | : 8/18/98 08:46:23 |
| Nominal current  | : 160.00 A         |
| Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Comment          | : Comment          |
| End of test      | : 8/18/98 10:37:25 |
| Version          | : V 1.600.314      |



Figuur B11 Ontlaadproef na B10

BTS - 600 Measuring data list: ZEBRA2, TS000026

|                 |                    |                  |                    |
|-----------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Date/Time       | : 8/27/98 11:01:48 | Version          | : V 1.600.314      |
| Operator        | : Kluiters         |                  |                    |
| Battery ID      | : ZEBRA2           |                  |                    |
| Source          | : AEG              |                  |                    |
| Battery type    | : NaNiCl2          |                  |                    |
| Nominal voltage | : 283.80 V         | Nominal capacity | : 64.00 Ah         |
| Program         | : ZEBRA_L          |                  |                    |
| Circuit         | : EVT1             |                  |                    |
| Test section    | : TS000026         |                  |                    |
| Start of test   | : 7/27/98 09:10:59 | Nominal current  | : 160.00 A         |
|                 |                    | Comment          | : Comment          |
|                 |                    | End of test      | : 7/27/98 18:40:59 |



Figuur B12 Herladen van de batterij voordat kortsluiting was opgetreden.

**Bijlage C    Publicatie 21<sup>th</sup> International Power Sources  
Symposium, 10-12 mei 1999, Brighton (GB)**

**Topic:**

Batteries

**Presentation:**

Paper

**Title:**

**TESTING OF A SODIUM NICKEL CHLORIDE (ZEBRA) BATTERY FOR ELECTRIC  
PROPULSION OF SHIPS AND VEHICLES**

**Authors:**

Kees J.C.M. Posthumus

Edwin C. Kluiters, Dick Schmal, Willem R. ter Veen\*

**Company:**

Royal Netherlands Navy

Dept. of Naval Architecture and Marine Engineering

P.O.Box 20702, 2500 ES The Hague, The Netherlands

Tel: +31703163254

Fax: +31703163131

e-mail: [martech.bve@dmkm.navy.disp.mindef.nl](mailto:martech.bve@dmkm.navy.disp.mindef.nl)

\* TNO Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation

P.O.Box 342, 7300 AH Apeldoorn, The Netherlands

Tel: +31555493847

Fax: +31555493410

e-mail: [Schmal@wt.tno.nl](mailto:Schmal@wt.tno.nl)



## Abstract

One of the promising future batteries for electric propulsion of vehicles and ships is the sodium nickel chloride or ZEBRA battery. Despite some disadvantages with respect to the high temperature, the advantages with respect to specific energy/energy density are such that, especially in applications where the battery is used on a more or less continuous basis (e.g. in delivery vans and taxi's) it is an interesting candidate battery. Another interesting application is on board of ships like submarines or future electrical surface ships with electric propulsion.

In 1995 a two year feasibility study, including experimental testing of a 10 kWh battery, was completed to investigate the naval applicability of the sodium-sulphur battery, which is also a high temperature battery. Here the limited, experimentally proven, life-time of the batteries of about 1.5 years made naval application almost impossible. A paper about this study was presented at the 19th International Power Sources Symposium held at Brighton, England, in April 1995 [1].

Because of the more or less comparable specifications on specific energy and the more promising results of the life time and field tests with sodium nickel chloride batteries, a ZEBRA battery of AEG Anglo Batteries GmbH has been tested for naval applications. This was done by simulating the charge and discharge as it occurs in practice for the applications investigated. With respect to the electrical ship application (investigated for the Royal Netherlands Navy) the power versus time taken from the battery was simulated as well as the charge procedures. The same can be done for the vehicle application: in this case typical drive cycles for a van or taxi are translated to power versus time taken from the battery.

The results of the tests for application of the battery in naval ships are very promising.

## 1. Introduction

In the past and even more today, many batteries and fuel cells have been available which could replace lead-acid batteries. As part of the research programme for the Royal Netherlands Navy (RNLN) the chemical engineering department of TNO continuously monitored the research and development activities in this area to validate these developments.

Four years ago a thorough evaluation showed that a promising battery was being introduced: the sodium-sulphur battery. The specifications as claimed and the development stage at that time, indicated that the replacement of lead-acid batteries with sodium-sulphur could become feasible in the near future. To investigate the application to a further extent, a feasibility study was carried out by TNO [1]. The application concentrated on was submarine propulsion. Another application that was dealt with was emergency power supply on-board ships.

To investigate the feasibility of the sodium-sulphur battery for naval application calculations had been made on the expected performance within the two envisaged applications. The calculation on the submarine application had been validated with experimental testing. Experiments have proven that the performance of the sodium-sulphur battery is in accordance to the claims. A submarine equipped with sodium-sulphur batteries outperforms a submarine equipped with the traditional lead-acid batteries. Most important disadvantage of the sodium-sulphur battery for naval application at that time was the short experimentally proven life-time of about 1.5 years. For application in submarines and as emergency power supply for frigates this is far too short. Both manufacturers of sodium-sulphur batteries, ABB and Silent Power Ltd, stopped their activities with sodium-sulphur batteries. Now AABG (AEG Anglo Batteries GmbH) is involved in the ZEBRA battery (Zero Emission Battery Research Activities). The ZEBRA or sodium nickel chloride battery is like the sodium-sulphur battery also a high temperature battery and is, with respect to the specifications, more or less comparable with the sodium-sulphur battery. The same test work (operational profile) that was performed in 1994/1995 with the sodium-sulphur battery, has been executed on the sodium nickel chloride battery in 1998.

Results of calculations and experimental testing of the battery are described in the following.

### **Submarine application**

The current submarines within the RNLN are equipped with two parallel strings of lead-acid cells. Diesel driven alternators completes the energy system. The alternators drive the submarine during surface operation and are used to charge the two strings of cells. The following compares the operational characteristics of an existing submarine equipped with lead-acid batteries with the characteristics of one equipped with sodium nickel chloride batteries.

### **Submarine battery**

A sodium nickel chloride battery is built up of many individual cells. The functioning and construction of the individual cell won't be discussed in this paper. It can be found in many papers from AABG. We will concentrate on the consequences of introduction of sodium nickel chloride batteries within the navy.

To predict the performance of a submarine equipped with sodium nickel chloride batteries a number of parameters has to be defined. One of the most important parameter is the energy content of the applied battery. For our predictions we have chosen to fill the current volume occupied with lead-acid cells with standard modules from AABG: the Z5 (second generation). This is a conservative scenario for two reasons:

- The volume to be occupied with sodium nickel chloride battery modules can be bigger because of the lack of need for maintenance. In the current battery room space is reserved above the cells for maintenance of the lead-acid batteries.
- The applied module is not optimised for submarine application for which the individual modules can be larger. With larger modules it is likely that more energy can be accounted for in the same volume.

The definition resulted in a main battery of 210 parallel strings of 2 modules in series. The nominal voltage of one string is 567 V (see specifications in table 1).

Another important issue to be looked at is the peripheral instrumentation and the associated energy consumption. For the currently used lead-acid batteries battery cooling, acid circulation and battery ventilation are the most important energy consumers necessary for operating this type of battery. Regarding sodium nickel chloride battery heating and cooling are the most important energy consumers for keeping the battery at the operating temperature. The energy consumption necessary for cooling the battery during use has to be investigated more closely.

### **Profile**

To compare the performance of a submarine equipped with two different types of batteries the RNLN defined a certain operational profile. It consisted of a combination of three different patterns of operational use:

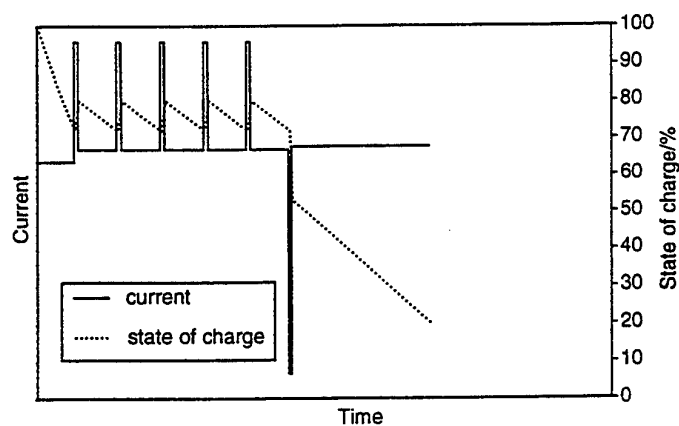
- Snorting cycle: normal operation in which during low subsurface operation the battery is charged during a defined period of time. The same amount of energy is then discharged when operating underwater.
- Speed burst: during a short period of time the submarine operates with maximum speed.
- Silent-watch: the submarine stays underwater with minimum speed and with the lowest possible energy-use.

The operational profile used for comparison started with a standard discharge from a snorting cycle as an introduction to 5 consecutive snorting cycles. The last snorting discharge was followed by a speed burst which was followed by a period of silent-watch until 80% of the battery capacity had been discharged.

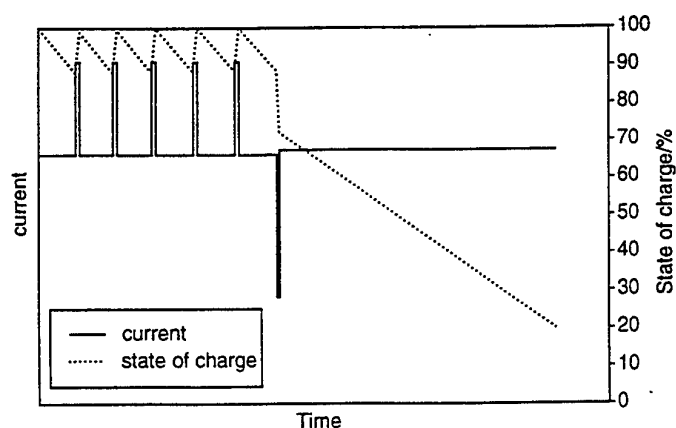
### **Predicted performance**

Comparison of the submarine equipped with different battery types is illustrated in figures 1 and 2. They show the current and the state of charge as a function of time. Several differences can be seen:

- The lead-acid battery never returns to a 100% state of charge (SOC) during the snorting cycles. To avoid gassing and low charge efficiencies the battery is charged to about 80% SOC only.
- The higher and constant voltage of the sodium nickel chloride batteries at a high SOC results in a lower current when discharging with a certain power. This results in a longer period of discharge in the snorting cycles.
- The submarine equipped with sodium nickel chloride batteries is able to maintain a silent watch period about twice as long as the current submarines with lead-acid batteries. This period is a bit longer then in case sodium-sulphur batteries are used.



**Figure 1** Resulting current and state of charge for lead-acid batteries during the defined operational profile.



**Figure 2** Resulting current and state of charge for sodium nickel chloride batteries during the defined operational profile.

## 2. Experimental testing of module

### Battery description

A sodium nickel chloride battery produced by AABG has been tested. It was an 18 kWh battery type Z5 (second generation) with air cooling. The specifications are presented in table 1.

*Table 1 Specifications of the AABG ZEBRA battery Z5/171 sodium nickel chloride.*

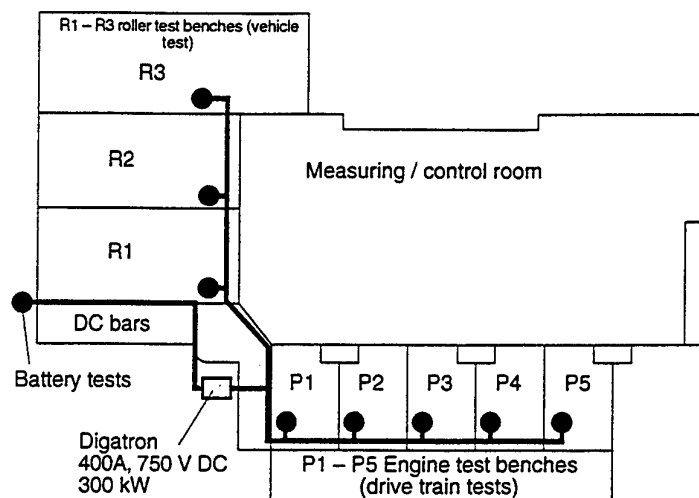
| Description                            |                                   |
|--|-----------------------------------|
| Type of battery                        | Z5/171                            |
| Sort of battery                        | NaNiCl <sub>2</sub>               |
| Sizes (incl. controller) L x B x H     | 810 mm x 541 mm x 315 mm          |
| Sizes (excl. controller) L x B x H     | 730 mm x 541 mm x 315 mm          |
| Weight                                 | 200 kg                            |
| Capacity                               | 64 Ah                             |
| Energy                                 | 18 kWh                            |
| Specific energy                        | 90 Wh/kg                          |
| Energy content                         | 132 Wh/dm <sup>3</sup>            |
| Cell type                              | ML1C (monolith)                   |
| Cell configuration                     | 2 x 110 cells (series x parallel) |
| Open cell voltage (OCV)                | 110 x 2.58V = 283.5 V             |
| Maximal voltage (during recuperation)  | 110 x 2.85 v = 313.5 V            |
| Minimal voltage (2/3 OCV)              | 189.2 V                           |
| Maximal discharge current (<60 s)      | 2 x 80 A = 160 A                  |
| Maximal discharge current continuously | 80 A                              |
| Charging voltage                       | 110 x 2.67 V = 293.7 V            |
| Maximal charge current                 | no practical limit                |
| Working temperature                    | 270 - 350 °C                      |
| Cooling                                | Air                               |
| Cell resistance (0 % DOD/80 % DOD)     | 17 mOhm                           |
| Battery resistance (0 % DOD/80 % DOD)  | 9 mOhm                            |

The Z5 with a nominal voltage of 283.5 V consists of 220 cells connected in a 110x2 matrix.

The tests started in March 1998 and the last test took place in September 1998. Constant current charge and discharge cycles were carried out to check the specifications.

### 3. Test installation

The battery module was tested at the TNO Road-Vehicles Research Institute test facilities using Digatron test bench equipment having a power up to 300 kW (750 V, 400 A), both in the charge and discharge mode. These facilities are not only used in testing of batteries and other electrical components (e.g. engine/generator sets, electrical motors), but also for testing these components in complete drive trains and vehicles (in combination with mechanical testing on engine test benches and roller test benches). The electrical test equipment of Digatron also has the possibility to simulate components like batteries. A schematic drawing of the Digatron test facility is given in figure 3.



**Figure 3** Schematic drawing of the Digatron test facility.

### 4. Results

The nominal capacity of the battery could not always be discharged because of a deliberate offset by AABG over the shunt which measures the battery current. This current measurement is being used to calculate the battery SOC (State of Charge). This offset gives a "loss" of capacity of 0.25 Ah per hour. In naval application this problem will be overcome. Also in the next generation of sodium nickel chloride batteries this problem has been solved.

Figures 1 and 2 show the measured state of charge (SOC) of a lead-acid battery and the sodium nickel chloride battery tested at TNO given on the same time scale. It can be seen that the last silent-watch period is twice as long as that for the lead-acid battery having the same volume. For the sodium sulphur battery this time was nearly twice that of that for lead-acid battery.

Experimental simulation of submarine operation proved that the discharge phase of the snorting cycle resulted in a constant voltage. During charge the battery reached a nearly 100% SOC. A decreasing voltage only occurred during and after the speed burst. The duration of the period of silent watch was in line with the expectations for this battery.

## 5. Conclusions

The AABG module Z5 (second generation) meets the manufacturers specifications. The results with the sodium nickel chloride battery are somewhat better than the results with the sodium-sulphur battery. In combination with the long life time found in other applications it can be an interesting alternative for the lead-acid battery in submarines.

A submarine equipped with sodium nickel chloride batteries outperforms a submarine equipped with the traditional lead-acid batteries. Especially the low speed endurance period in the defined profile is twice as long.

## 6. Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to Messrs. I.P. Barendregt and B. van der Ploeg of the Royal Netherlands Navy for their stimulating contributions to the project.

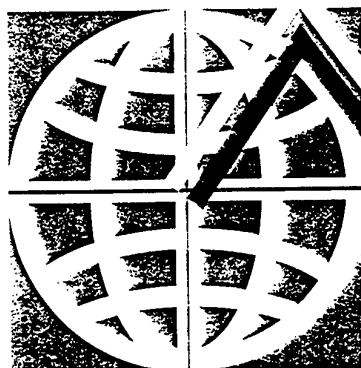
The work was carried out under contract no. A97/KM/108 with TNO Defence Research.



## 7. References

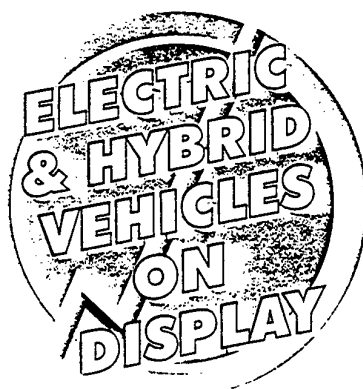
- [1] Schillemans, R.A.A., Kluiters, C.E. (1995). Sodium-sulphur batteries for naval applications. Power Sources 15. *International Power Sources Symposium, Brighton, 24–26 April 1995*, p.421-430

# **21st** **INTERNATIONAL** **POWER** **SOURCES** **SYMPOSIUM** **& EXHIBITION**



**10-12 MAY 1999**

**Brighton Metropole Hotel,  
Brighton, England.**



## REPORT DOCUMENTATION PAGE (MOD-NL)

|   |  |  |
|---|--|--|
| <b>1. DEFENCE REPORT NO (MOD-NL)</b><br>TD 98-0392  | <b>2. RECIPIENT'S ACCESSION NO</b>                 | <b>3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO</b><br>R 98/524  |
| <b>4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO</b><br>28826  | <b>5. CONTRACT NO</b><br>A97/KM/108                | <b>6. REPORT DATE</b><br>January 1999  |
| <b>7. NUMBER OF PAGES</b><br>58<br>(incl. 3 appendices,<br>excl. RDP & distribution list)   | <b>8. NUMBER OF REFERENCES</b><br>5                | <b>9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED</b><br>Final<br>1 January 1997 - 31 December 1998               |
| <b>10. TITLE AND SUBTITLE</b><br>Advanced rechargeable batteries, final report phase 2<br>(Geavanceerde oplaadbare batterijen, eindrapport fase 2)  |  |  |
| <b>11. AUTHOR(S)</b><br>D. Schmal, W.J. ter Veen, C.E. Kluiters   |  |  |
| <b>12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)</b><br>TNO institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation<br>P.O. Box 342, 7300 AH Apeldoorn, The Netherlands   |  |  |
| <b>13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)</b><br>TNO Defence Research<br>P.O. Box 6006, 2600 JA Delft, The Netherlands   |  |  |
| <b>14. SUPPLEMENTARY NOTES</b><br>The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified   |  |  |
| <b>15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE))</b><br><p>In the framework of the programme "Advanced rechargeable batteries", intended to evaluate the suitability, the applicability and possible problems of advanced batteries on naval ships (both surface and submarine) studies and tests have been performed on two promising battery types, not only from a technical point of view, but also because it was expected that they could become available commercially in the mid term. The batteries investigated were the nickel metalhydride battery (from DAUG) and the sodium nickelchloride battery (from AABH, part of AEG).</p> <p>The nickel metalhydride battery has been tested on a number of general aspects. The sodium nickelchloride battery has been tested especially for submarine application, as an alternative for the current lead acid battery.</p> <p>Both types of batteries performed well and in agreement with the expectations from brochures and supplier information. Further it was proved that the batteries can withstand abnormal conditions, like short circuiting and overcharge.</p> <p>At the end of the testing period, however, AABH announced that they will stop with the further development of the sodium nickelchloride battery. Therefore (as long as no other company takes over) it is advised to do further detailed testing only with the nickel metalhydride battery.</p> <p>Beside that, it is advised to pay also attention to the most interesting long term battery, viz. the lithium battery.</p> |  |  |
| <b>16. DESCRIPTORS</b><br>Batteries<br>all-electric-ship  |  | <b>IDENTIFIERS</b><br>Nickel metalhydride batterij<br>ZEBRA Batterij<br>sodium nickelchloride batterij |
| <b>17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT)</b><br>-  | <b>17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE)</b><br>- | <b>17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT)</b><br>-   |
| <b>18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT</b><br>Unlimited Distribution  |  | <b>17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES)</b><br>-   |

**Distributielijst TNO-MEP R 98/524**

|   | <i>Aantal</i> |
|---|---------------|
| DWOO  | 1             |
| HWO-CO                                      | 1             |
| HWO-KM                                      | 1             |
| HWO-KL                                      | 1             |
| HWO-Klu                                     | 1             |
| DMKM/afd. MT t.a.v. Ing. C.J.C.M. Posthumus | 5             |
| TNO-DO                                      | 1             |
| KIM t.a.v. Prof.Ir. D. Stapersma            | 1             |
| Bibliotheek KMA                             | 3             |